

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental



Tesis Doctoral

**APLICACIÓN DE MEMBRANA DE NANOFILTRACIÓN PARA
ELIMINAR DISRUPTORES ENDOCRINOS EN LA
POTABILIZACIÓN DEL AGUA**

Ana Paula Abi-faiçal Castanheira

Director de Tesis: Dr. Martí Crespi Rosell

Barcelona, noviembre de 2010

7.0 – TRATAMIENTO CONVENCIONAL

7.1 - INTRODUCCIÓN

El agua puede contener muchas impurezas, tales como las partículas coloidales, sustancias húmicas y microorganismos. Todas estas impurezas presentan carga superficial negativa, impidiendo la aproximación entre ellas (Di Bernardo, 1993). Sin embargo, se pueden combinar varias etapas de tratamientos con características físicas, químicas o biológicas, con el objetivo de depurar el agua, eliminando primeramente las materias en suspensión, después las sustancias coloidales y, por último, las sustancias disueltas, que pueden ser minerales u orgánicas (Degrémont, 1979). Para eso, hace falta alterar algunas características del agua y, consecuentemente, de las impurezas, utilizando la coagulación, floculación, sedimentación (o flotación) y filtración (Di Bernardo, 1993). Si es necesario, pueden corregirse algunas características del agua antes de la distribución para el consumo humano (Degrémont, 1979).

De esa manera, el tratamiento convencional (tratamiento del agua bruta en ciclo completo) consiste en la coagulación del agua con una sal de aluminio o hierro mediante el mecanismo de barredura, donde ocurre la formación de precipitados del metal del coagulante, que aprisionan las impurezas. El agua coagulada se somete a la agitación lenta hasta que los flóculos adquieran masa específica y tamaño suficiente para la eliminación por sedimentación o flotación. El agua clarificada, producida en los decantadores o flotadores, pasa por los filtros con flujo descendente (Di Bernardo et al., 2002), pues solamente en la filtración se puede eliminar, casi que en su totalidad, las partículas coloidales suspendidas y microorganismos en general para que la desinfección final sea efectiva y que el agua atienda el Patrón de Potabilidad (Di Bernardo, 1993).

La coagulación ocurre en la unidad de mezcla rápida, que puede ser hidráulica o mecanizada; la sedimentación o la flotación ocurre en los decantadores o flotadores, respectivamente; y la filtración ocurre en unidades que contienen materiales granulares con granulometría apropiada, generalmente arena o antracita y arena (Di Bernardo et al., 2002). Las Figuras 7.1 y 7.2 muestran esquemas de estaciones de tratamiento de agua en ciclo completo.

Lo que determina si la mezcla rápida podrá ser hidráulica o mecanizada es el flujo a ser tratado, la variación de la calidad del agua bruta y la disponibilidad para operación y manutención. Lo que determina la adopción de unidades mecanizadas en la floculación, que también puede ser realizada en unidades mecanizadas o hidráulicas, es la calidad del agua bruta que impone la necesidad de variación de la intensidad en la agitación; pero, siendo posible, se debe emplear la floculación hidráulica. Ya los decantadores pueden ser convencionales, consistiendo en tanques grandes, con flujo horizontal o vertical; o de alta tasa, donde se utilizan módulos de plástico o placas planas paralelas (Di Bernardo et al., 2002).

Para conocer el mecanismo de coagulación apropiado para cada tecnología de tratamiento, existe la necesidad de ejecutar ensayos en laboratorio, exigiéndose así, personal cualificado para la operación de un sistema de tratamiento con coagulación química (Di Bernardo, 1993).

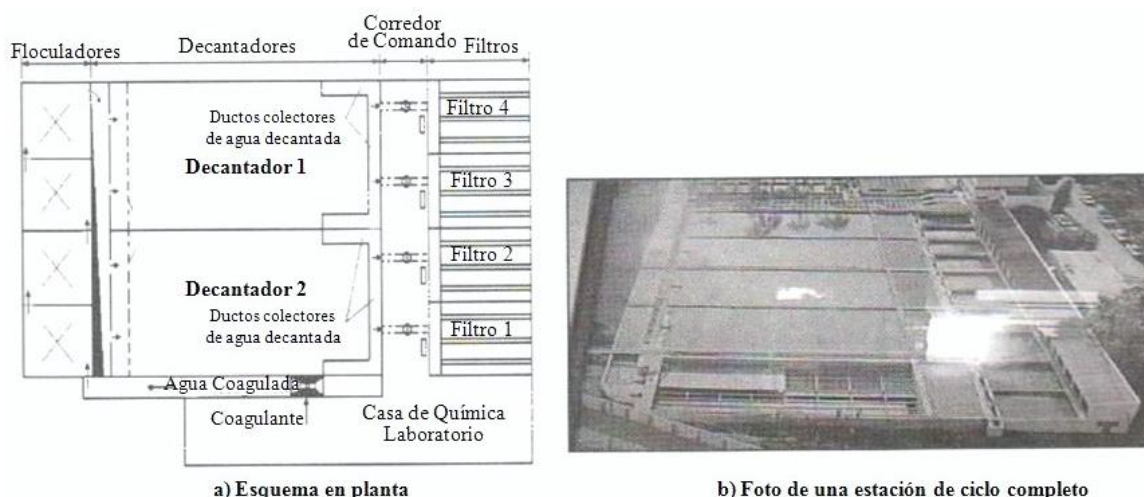


Figura 7.1 – Esquema de una estación de tratamiento de agua en ciclo completo (Di Bernardo et al., 2002).

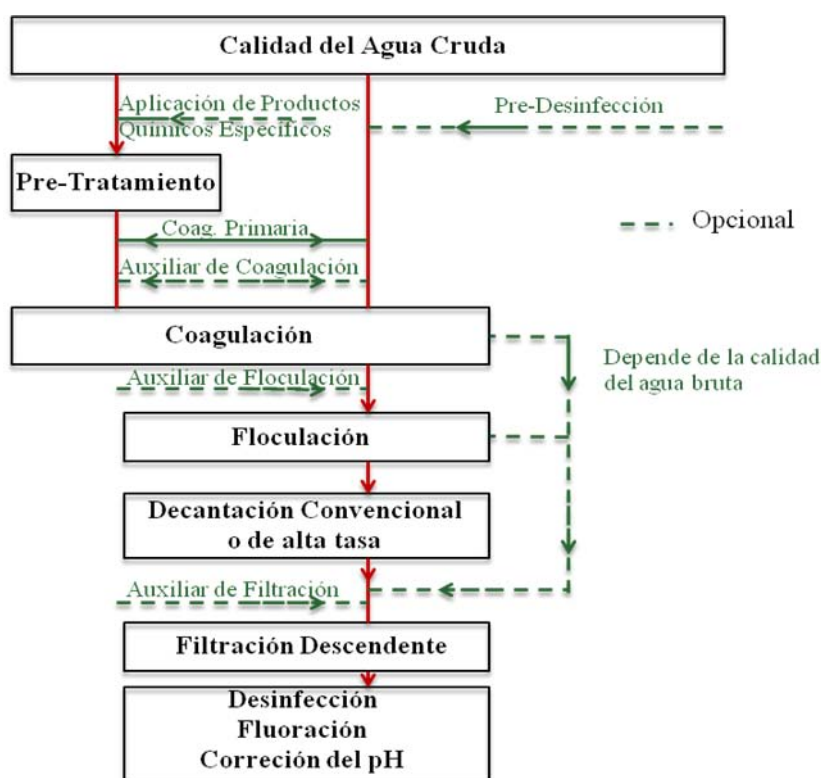


Figura 7.2 – Tecnología de tratamiento completo (adaptado) (Di Bernardo, 1993).

En Brasil existen, hoy en día, más de mil estaciones de tratamiento de agua, algunas de ellas entre las mayores del mundo (Richter y Azevedo Netto, 2003), siendo que el tratamiento convencional el predominante, tanto en términos de unidades de tratamiento (83,5%), como en términos de volumen de agua tratada, que representa más del 90% (Di Bernardo et al., 2002). Por esta razón, el tratamiento convencional será una de las técnicas evaluadas para la eliminación del nonilfenol y de la estrona del agua superficial del Río “João Leite”.

A continuación, se exponen, de forma general, los procesos de clarificación empleados para el tratamiento convencional, objeto de este trabajo, que son: la coagulación, la floculación, la sedimentación y la filtración.

7.2 – LA COAGULACIÓN

La coagulación, en el campo del tratamiento de aguas, es el fenómeno de desestabilización de las partículas coloidales por medio de la neutralización de sus cargas eléctricas (Degrémont, 1979), que se consigue mediante la adición de coagulantes en el agua, reduciendo, así, las fuerzas que separan las partículas en suspensión (Richter y Azevedo Netto, 2003). La Figura 7.3 muestra este proceso.

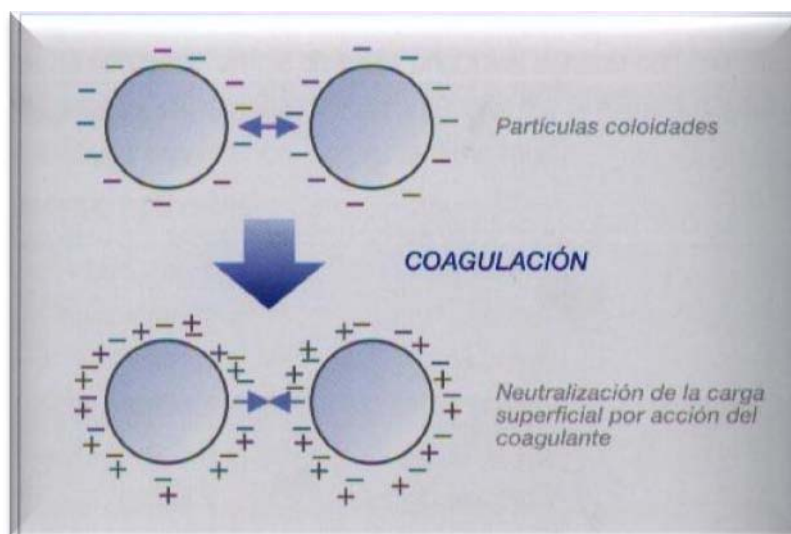


Figura 7.3 – Coagulación de partículas coloidales (STENCO, 2002)

Las partículas coloidales, las sustancias húmicas y los microorganismos en general impiden la aproximación entre ellas debido a que todas presentan carga negativa en el agua. Adicionando sales de aluminio o de hierro o de polímeros sintéticos, se puede alterar la fuerza iónica del medio, caracterizando el fenómeno de la coagulación en el tratamiento de agua (Di Bernardo, 1993). Según Mendes (1989), citado por Di Bernardo et al., (2002), se puede explicar el comportamiento de los polímeros como coagulantes, utilizando la teoría que se basa en la adsorción de los polímeros a la superficie de las partículas coloidales, haciendo la reducción de la carga o el entrelazamiento de las partículas por los polímeros.

Los coagulantes más utilizados son las sales de aluminio y de hierro, siendo el sulfato de aluminio y el cloruro férrico los más económicos. Para su utilización, se puede determinar la dosis adecuada realizando ensayos de laboratorio con el agua de estudio (Degrémont, 1979).

El agua de estudio es importante porque la coagulación depende de las impurezas presentes y de las características del agua, como pH, temperatura, turbidez, color verdadero, alcalinidad, sólidos totales disueltos, movilidad electroforética, fuerza iónica, tamaño y distribución de tamaños de las partículas en estado coloidal y en suspensión etc. (Di Bernardo, 1993).

El pH, por ejemplo, es muy importante en la coagulación-floculación porque el aumento de la concentración de los iones H^+ destruye parte de la carga de las partículas coloidales que han adsorbido iones OH^- , haciendo que disminuya la estabilidad de la suspensión coloidal. Por otro lado, lo mejor es que el pH esté dentro del rango donde la solubilidad de los iones metálicos del coagulante utilizado sea mínima. Por ejemplo, el mínimo de iones Al^{+3} , para sales de aluminio, permanece en solución a un pH entre 6 y 7,4; mientras que para sales de hierro, el mínimo de solubilidad ocurre cuando el pH es superior a 5 (Degrémont, 1979).

Se conoce que la desestabilización y agregación inicial de la materia coloidal ocurren en la cámara de mezcla rápida y las eficiencias de la coagulación y de la floculación pueden ser evaluadas por el consumo de coagulante y por la turbidez del agua decantada (Richter y Azevedo Netto, 2003). Así, la eficiencia de la coagulación y de las subsecuentes etapas del tratamiento depende de las condiciones del agua en el momento y en el punto en que entran en contacto con el coagulante, pues se relaciona con la formación de los primeros complejos de cationes metálicos hidrolizados. Como esa reacción de hidrólisis es muy rápida, hace falta dispersar algunos gramos de coagulante sobre toda la masa de agua en un tiempo muy corto para desestabilizar los coloides, de donde viene la necesidad de aplicarlo en una región de gran turbulencia (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para facilitar la dispersión del coagulante, se puede hacer la dilución de la solución a un valor suficientemente bajo, como por ejemplo 1%. Esta dilución puede hacerse en los tanques de disolución o aplicándose agua en una canalización con flujo conocido de la solución de sulfato de aluminio, en un punto un poco antes de la aplicación (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Aplicando el coagulante en un único punto, la mezcla se completará a una distancia “L”, requiriendo un tiempo muy grande. En contrapartida, cuanto más puntos de aplicación, menor será la distancia “L” y el tiempo para homogeneizar la mezcla. En la práctica, se puede obtener mayor éxito con un tubo perforado o una malla de tubos perforados (Richter y Azevedo Netto, 2003). Según Stenquist y Kaufman (1972), citados por Richter y Azevedo Netto (2003), se pueden obtener resultados mejores que los obtenidos con los mezcladores mecánicos utilizándose un tubo con, por lo menos, 16 orificios por decímetro cuadrado. La Figura 7.4 muestra un tubo perforado para la distribución de sulfato de aluminio. Este tubo es suficiente cuando la lámina de agua es muy pequeña en la montante de un resalto (Richter y Azevedo Netto, 2003).

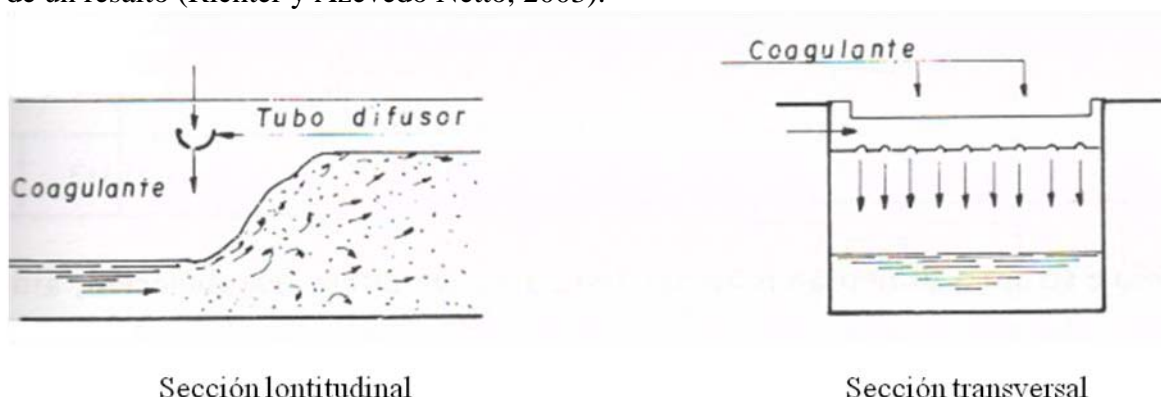


Figura 7.4 – Difusor en un resalto (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para comprender un poco más, se puede decir que la coagulación es el resultado de la acción de cuatro mecanismos distintos: a) compresión de la capa difusa; b) adsorción y neutralización; c) barradura; d) adsorción y formación de puente (Di Bernardo, 1993; Di Bernardo et al., 2002). Estos mecanismos se exponen a continuación.

a) Compresión de la capa difusa

Conociendo que se puede desestabilizar un sistema coloidal adicionando iones de cargas contrarias a las de las partículas coloidales, se consideran electrólitos indiferentes a las sales simples como el cloruro de sodio, que no poseen características de hidrólisis o de adsorción como las sales de aluminio y de hierro. Así, un electrólito indiferente puede desestabilizar un coloide debido a interacciones electrostáticas, pues iones con la misma carga se repelen y con cargas contrarias se atraen. De esa manera, cuanto mayor sea la carga positiva del ion, menor será la cantidad requerida para la coagulación. Por ejemplo, las concentraciones molares de los metales sodio (Na^+), calcio (Ca^{++}) y aluminio (Al^{+++}) para desestabilizar un coloide negativo varían, aproximadamente, en la proporción de $1:10^{-2}:10^{-3}$ (Weber, 1972; citado por Di Bernardo, 1993).

Así, la coagulación por compresión de la capa difusa ocurre debido a la introducción de un electrólito indiferente en un sistema coloidal, provocando un aumento en la densidad de cargas en la capa difusa y una disminución en la esfera de influencia de las partículas. El aumento de la densidad de cargas (número de iones) en la capa difusa ocurre debido a grandes concentraciones de iones positivos y negativos en el agua, caracterizando una gran fuerza iónica. Para que esta capa se mantenga eléctricamente neutra, su volumen se reduce, debido a la disminución de su espesura, y las fuerzas de Van der Waals pasan a prevalecer, eliminando la estabilidad electrostática (Figura 7.5) (Di Bernardo, 1993).

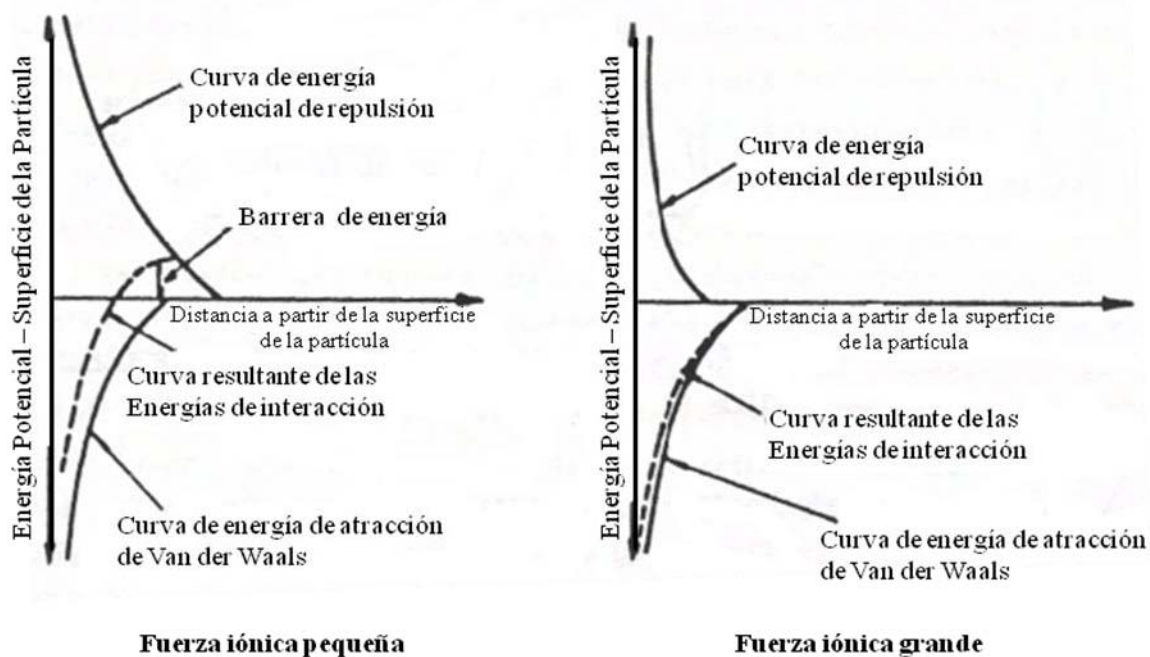


Figura 7.5 – Interacción entre dos partículas coloidales semejantes (Di Bernardo, 1993).

La capa que presenta una gran concentración de iones positivos próximos a la superficie del coloide se denomina Capa de Stern. A partir de esta capa, se forma la capa difusa, donde la concentración de iones es menor. La frontera entre estas dos capas se denomina de Potencial Zeta, cuyo concepto se relaciona a la aplicación de una diferencia de potencial en una muestra de agua que contiene coloides negativos, donde cierta porción del medio, alrededor de la partícula, camina junto con esta hasta el electrodo positivo, caracterizando el Plano de Corte (Figura 7.6). El Potencial de Nerst es el potencial eléctrico creado debido a la presencia del coloide en el agua. Este potencial disminuye con la distancia a partir de la superficie del coloide. Esta disminución es lineal entre la superficie del coloide y los iones de carga contraria y es exponencial cuando pasa por la frontera entre las capas compacta y difusa (Di Bernardo et al., 2002).

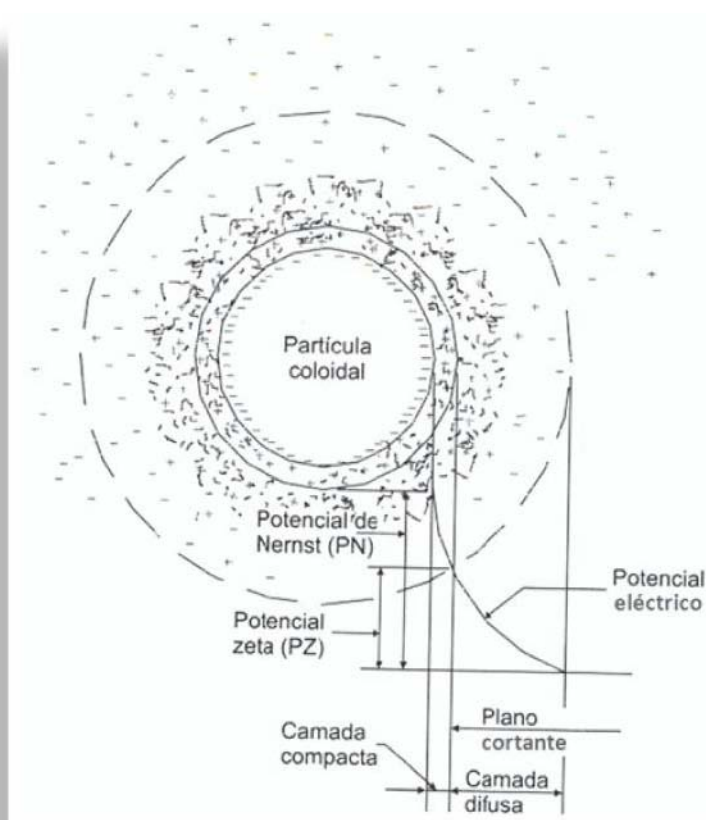


Figura 7.6 – Configuración esquemática de la doble capa eléctrica (Di Bernardo et al., 2002).

Para obtener la coagulación por este mecanismo, la cantidad de electrolitos no depende (prácticamente) de la concentración de los coloides en el agua; es imposible volver a estabilizar las partículas coloidales después de añadir cualquier cantidad de electrolitos, pues estas partículas pasan a tener carga positiva (Di Bernardo, 1993).

b) Adsorción y neutralización de carga

Algunas especies químicas son capaces de ser adsorbidas en la superficie de las partículas coloidales. La atracción entre la superficie y la especie adsorbida puede ser debido a interacciones como enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes, reacciones de coordinación y reacciones de intercambio iónico. Este fenómeno posee una intensidad mayor que los

efectos electrostáticos obtenidos por la compresión de la capa difusa y permite que la solución coloidal vuelva a estabilizarse, por reversión de la carga superficial, cuando hay sobredosis del coagulante. Sin embargo, si las especies químicas poseen carga contraria a la de la superficie de los coloides, habrá desestabilización de éstos (Di Bernardo et al., 2002).

La adsorción específica, causada por la interacción entre coagulante y coloide, es común en el caso de especies hidrolizadas de aluminio y hierro o de polímeros sintéticos (Di Bernardo, 1993). El mecanismo de adsorción-neutralización de carga tiene su importancia cuando el tratamiento de agua se realiza utilizando la tecnología de la filtración directa, donde únicamente hay necesidad de partículas desestabilizadas que se retendrán en el medio filtrante y no de la formación de flóculos para la posterior sedimentación (Di Bernardo et al., 2002).

Las principales diferencias entre la adsorción-neutralización de carga y los mecanismos de compresión de la capa difusa son que: 1) se obtiene la desestabilización de los coloides por las especies adsorbibles con dosis muy inferiores a las necesarias para la compresión de la capa difusa; 2) con la dosis excesiva de especies adsorbibles se puede obtener la reversión de la carga superficial de las partículas coloidales; y 3) existe una relación estequiométrica entre la concentración de los coloides y la cantidad necesaria de especies desestabilizantes por adsorción (Di Bernardo et al., 2002).

c) Barrido

El mecanismo de barrido es bastante utilizado en las estaciones de tratamiento, donde la floculación y la sedimentación (o flotación) anteceden a la filtración, pues los flóculos formados son mayores en tamaño y en velocidades de sedimentación, comparados con los flóculos formados en la coagulación utilizando el mecanismo de adsorción-neutralización (Di Bernardo, 1993).

En la coagulación por barrido, las características químicas de la coagulación son más importantes que las responsables del transporte, significando que el gradiente de velocidad deja de ser el parámetro determinante en la eficiencia de la coagulación. En este mecanismo de coagulación, normalmente se sobresatura el agua con 3 a 4 veces más sales de aluminio y de hierro que la concentración de equilibrio, para los valores de pH correspondientes, resultando en una rápida precipitación del hidróxido formado (Di Bernardo, 1993).

Dependiendo de la cantidad de coagulante añadido, de la concentración de algunos iones en el agua y del pH de la mezcla, podrán formarse precipitados del tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Estos precipitados involucran las partículas coloidales y, así, son eliminados por sedimentación. Este mecanismo no depende de la neutralización de la carga de los coloides, de esta manera, la condición óptima de la coagulación puede no corresponder a aquella donde el potencial zeta es mínimo (Di Bernardo et al., 2002).

En la coagulación que utiliza sales de aluminio y hierro, normalmente ocurren dos fenómenos muy rápidos (variando desde décimas de segundo hasta cerca de 100 segundos): 1) fenómeno químico: se refiere a las reacciones del coagulante con el agua, formando las especies hidrolizadas con carga positiva. Este fenómeno depende de la

concentración del metal y del pH final de la mezcla; 2) fenómeno físico: se refiere al transporte de las especies hidrolizadas para que haya contacto con las impurezas presentes en el agua. El proceso se realiza en la unidad de mezcla rápida de una Estación de Tratamiento de Agua. A partir de este punto, surge la necesidad de agitación lenta para que las impurezas se choquen y formen partículas mayores, denominadas flóculos, que pueden ser eliminadas por sedimentación, flotación o filtración rápida. Esta última etapa se denomina floculación (Di Bernardo, 1993).

Cuando la coagulación química es necesaria y deficiente, el desempeño del tratamiento dependerá de esta etapa, como por ejemplo, los medios granulares en sistemas de filtración directa no retendrán las impurezas; y en un tratamiento completo, la floculación podrá ser ineficiente, comprometiendo el rendimiento de la sedimentación y de la filtración (Di Bernardo, 1993).

d) Adsorción y formación de puentes

Existen muchos compuestos orgánicos sintéticos y naturales, denominados polielectrólitos, que actúan como coagulantes y se caracterizan por presentaren grandes cadenas moleculares y sitios ionizables a lo largo de la cadena. Se clasifican de acuerdo con la carga que presentan, como (Di Bernardo, 1993):

1. Catiónicos: que presentan sitios ionizables positivos;
2. Aniónicos: que presentan sitios ionizables negativos;
3. No iónicos: que no presentan sitios ionizables; y
4. Anfóteros: que presentan sitios ionizables negativos y positivos.

Investigadores han demostrado que es posible desestabilizar los coloides cargados negativamente tanto por los polímeros catiónicos como por los aniónicos. Así, no se pueden considerar los modelos de compresión de la capa difusa y de la neutralización-adsorción para caracterizar este mecanismo (Di Bernardo et al., 2002).

7.2.1 – Estabilidad de las partículas coloidales

Las partículas coloidales, desde el punto de vista energético, pueden ser termodinámicamente estables o inestables. Las partículas estables se denominan coloides reversibles, como por ejemplo: las moléculas de detergentes o jabón, proteínas, almidones y algunos polímeros de gran cadena. Los coloides termodinámicamente inestables se denominan irreversibles, están sujetos a la coagulación y se representan por las arcillas, los óxidos metálicos, los microorganismos etc. Los coloides pueden coagular rápidamente y otros lentamente y, normalmente, los términos estable e inestable se aplican a los coloides irreversibles, dejando de considerar las características termodinámicas y energéticas para considerar solamente la cinética de la coagulación. Así, los sistemas coloidales cinéticamente estables e inestables son sistemas irreversibles, donde el primero es termodinámicamente estable y la coagulación es insignificante; y el segundo es cinéticamente inestable y la coagulación es significativa (Di Bernardo, 1993).

Las moléculas y partículas presentan dos formas de estabilidad: la estabilidad electrostática y la estabilidad estérica. Para cada forma de estabilidad se puede considerar dos aspectos:

la estructura de la interfaz sólido-líquido y las fuerzas entre las dos interfaces cuando están próximas (Di Bernardo, 1993).

Se puede observar, en la Figura 7.6, una partícula coloidal negativa con una nube de iones positivos en la región de la interfaz (sólido-líquido) formando la Doble Capa Eléctrica o Capa Compacta, juntamente con la carga negativa de la partícula. Esta Doble Capa Eléctrica atrae iones negativos que, a su vez, atraen iones positivos, formando la Capa Difusa (que corresponde a las dos capas juntas). En realidad, la capa difusa es resultado de la difusión térmica, de la atracción de iones positivos y de la repulsión electrostática de iones negativos. En esta capa, hay una menor concentración de iones, comparándose con la Capa de Stern, que consiste en la capa próxima a la superficie del coloide con una grande concentración de iones positivos.

La presencia del coloide en el agua crea un potencial eléctrico que se denomina Potencial de Nernst, cuando es máximo, y que disminuye con la distancia a partir de la superficie de la partícula. Este potencial decrece linealmente desde la superficie del coloide hasta pasar por la frontera entre la Capa Compacta y la Difusa. A partir de este punto, la disminución del potencial es exponencial y se denomina Potencial Zeta (Di Bernardo, 1993).

Cuando ocurre la aproximación de dos coloides semejantes, las capas difusas se interactúan ocasionando la repulsión, debido a la fuerza electrostática entre ellos. Aumentando la distancia entre las superficies de los coloides, hay una disminución en la energía potencial de repulsión. Sin embargo, existen fuerzas atractivas entre las partículas, denominadas Fuerzas de Van der Waals, debido a la oscilación de cargas en los átomos, resultante de las interacciones entre dipolos permanentes o inducidos en los átomos del coloide y del agua. Considerando dos partículas constituidas por un gran número de átomos, las fuerzas que actúan sobre cada par de átomos resultan en una fuerza de atracción inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las superficies de las partículas consideradas (Di Bernardo, 1993).

Las interacciones entre las fuerzas eléctricas de repulsión y las fuerzas de atracción de Van der Waals contribuyen en la estabilidad del sistema de partículas coloidales que se mueven continuamente, debido al Movimiento Browniano. Para aproximar dos partículas coloidales semejantes, existe la necesidad de Energía Potencial de Repulsión, que es inversamente proporcional a la distancia entre las partículas, o sea, cuanto menor es la distancia entre las partículas, mayor es la Energía Potencial de Repulsión requerida (Di Bernardo, 1993).

Cuando la fuerza iónica es pequeña, la energía resultante es de repulsión. Esta energía alcanza un valor máximo, denominado Barrera de Energía. Aumentándose la fuerza iónica, se puede reducir la energía resultante, hasta eliminar la Barrera de Energía, posibilitando la aproximación de las partículas, sin que haya repulsión entre ellas. Es así que el Potencial Zeta puede proporcionar indicaciones del grado de estabilidad de un sistema coloidal (Di Bernardo, 1993).

La Figura 7.7 muestra la estabilización estérica, resultante de la adsorción de polímeros a la superficie de las partículas coloidales. La adsorción de polímeros puede estabilizar o desestabilizar las partículas, dependiendo de la cantidad relativa de polímero y de

partículas; de la afinidad entre el polímero, la partícula y el agua; y del tipo de concentración de electrolitos en el agua (Di Bernardo, 1993).

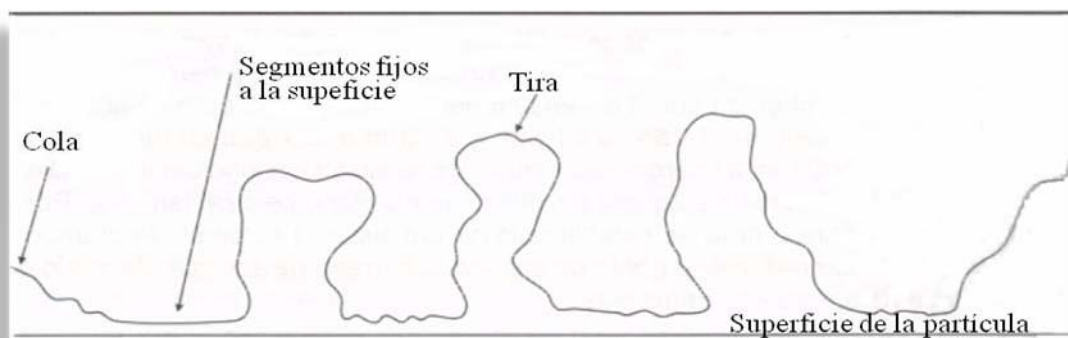


Figura 7.7 – Configuración esquemática de polímeros adsorbidos en la superficie de partículas coloidales (Gregory, 1978; citado por Di Bernardo, 1993).

La Figura 7.8 muestra la repulsión entre dos partículas próximas, recubiertas por polímeros. En uno de los casos, la repulsión es debida a la colisión entre las partículas, pudiendo ocurrir la compresión de la capa de cada polímero, con la consecuente reducción del volumen disponible para las moléculas adsorbidas y la restricción del movimiento de los polímeros. En el otro caso, ocurre el entrelazamiento de las capas adsorbidas, aumentando la concentración de los polímeros en esa región. Si los polímeros son hidrófilos, habrá una repulsión entre ellos y el agua. En el agua natural, las sustancias húmicas, consideradas polímeros aniónicos, pueden contribuir a la estabilidad, por efectos estéricos, siendo absorbidas en la interface sólido-líquido (Di Bernardo, 1993).

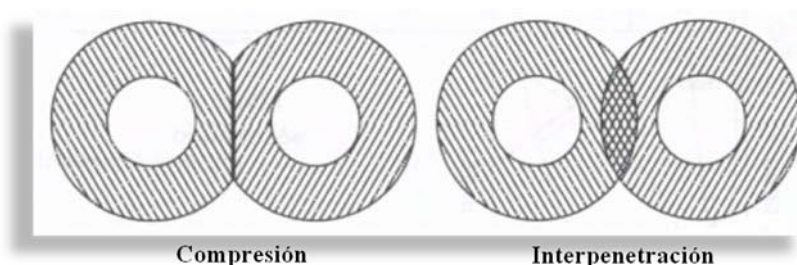


Figura 7.8 – Posibilidad de interacciones repulsivas debido a polímeros adsorbidos en las superficies de las partículas coloidales (Gregory, 1978; citado por Di Bernardo, 1993).

La Figura 7.9 muestra las curvas de turbidez después de la sedimentación, de acuerdo con el mecanismo de coagulación predominante. Se pueden observar los resultados de la coagulación realizada con los iones Al^{+3} , Ca^{+2} y Na^{+} (coherentes con la regla empírica de Schulze-Hardy) en la Figura 7.9a. En este caso, como los coagulantes utilizados no son electrolitos indiferentes, además de la compresión de la capa difusa, podrán ocurrir otros fenómenos. Ya en la Figura 7.9b, como la dosis de dodecilamonio (sal de amina de cadena larga) es mucho menor que la dosis de Na^{+} para causar el mismo efecto, probablemente los responsables de la adsorción del coagulante en la interface coloide-agua sean las interacciones coagulante-solventes (sal de amina-agua). Es común que tenga lugar la adsorción específica, debido a la interacción entre coagulante y coloide, utilizándose especies hidrolizadas de aluminio y hierro o de polímeros sintéticos catiónicos. Las Figuras 7.9b, 7.9c y 7.9d se asemejan porque el fenómeno de la adsorción es dominante.

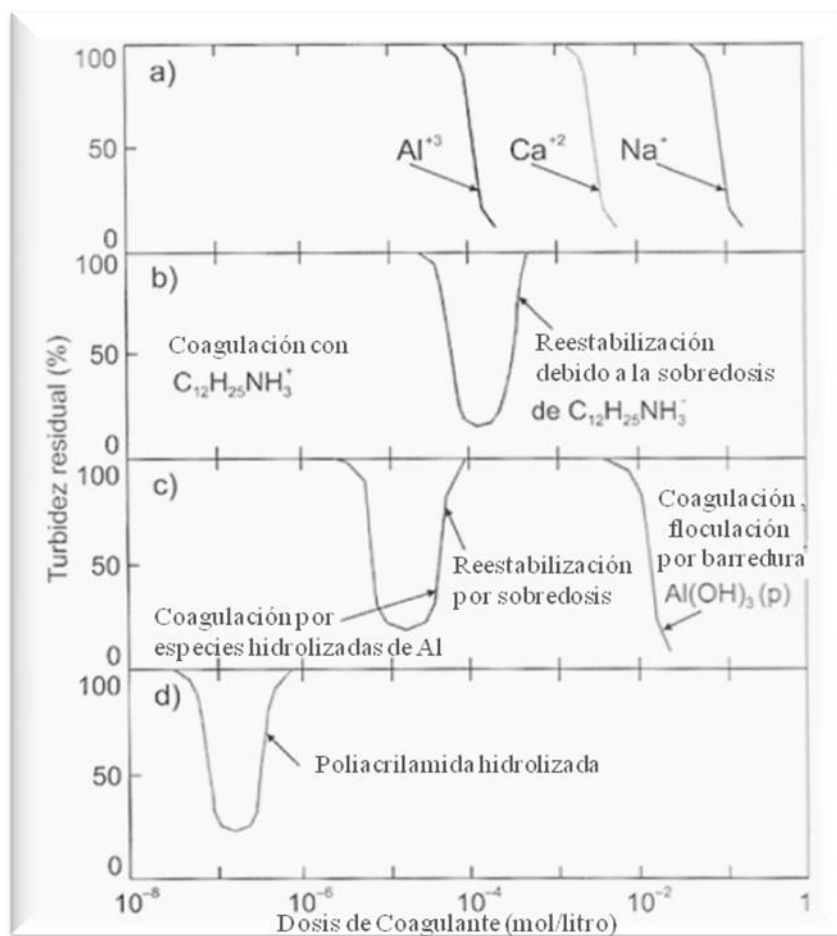


Figura 7.9 – Curvas de turbidez residual en función de la concentración molar de cuatro tipos de coagulantes. Ensayo de coagulación, floculación y sedimentación (Di Bernardo et al., 2002).

7.2.2 – Sistemas coloidales hidrófobos e hidrófilos

Sistemas coloidales hidrófobos son aquellos que repelen el agua, mientras que los hidrófilos son aquellos que presentan afinidad con el agua. Como ejemplo de sistema hidrófilo, se puede presentar la cola en contacto con el agua, que forma rápidamente una solución coloidal. Se conoce que los coloides hidrófobos no repelen totalmente el agua. Ellos adsorben una película de agua en su superficie, haciendo muy importantes las propiedades de las superficies de las partículas en estos sistemas coloidales hidrófobos (Di Bernardo, 1993).

7.2.3 – Diagramas de solubilidad en la coagulación

Hace poco tiempo se han desarrollado los polímeros inorgánicos, que son los compuestos poliméricos de hierro y aluminio, utilizados en los tratamientos de aguas con temperaturas bajas y blandas, para coagular las partículas y moléculas responsables de la turbidez y el color (Di Bernardo, 1993).

Cuando se añade el sulfato de aluminio al agua, tienen lugar las reacciones de hidrólisis intermedias antes de la formación del precipitado amorfo. Esas reacciones liberarán

protones (H^+) y consumen la alcalinidad natural, si existe, en la proporción de 1 mg/L de sulfato de aluminio, $Al_2SO_4^{+3} \times 14,3 H_2O$, para 0,5 mg/L de $CaCO_3$ (Di Bernardo, 1993). Utilizándose dosis elevadas de sulfato de aluminio (≥ 30 mg/L) con pH entre, aproximadamente, 6 y 8, ocurre la formación del precipitado $Al(OH)_3(p)$, pero, con el pH inferior, en torno de 5 o 7, podrá ocurrir la formación y predominancia de especies poliméricas, como el $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$ (Di Bernardo, 1993).

La preparación de los coagulantes inorgánicos poliméricos es muy compleja y resulta en la formación del cloruro de polialuminio. Hoy día, están disponibles muchas sustancias poliméricas de aluminio y hierro, que dependen de la relación “r” igual a $[OH]/[Fe^{xxx}]$ o $[OH]/[Al^{xxx}]$. Se pueden formar algunas especies oxihidroxocomplejas polinucleares de hierro dependiendo del pH y de “r”. Normalmente, hay predominancia de la formación de sustancias poliméricas de hierro para valores de “r” entre 0,2 y 0,8; mientras que para valores entre 0,8 y 2,5 hay la formación del precipitado amorfo $Fe(OH)_3(p)$; y para valores superiores a 2,5, se neutralizan las cargas positivas de hierro. Para obtener este comportamiento, se utiliza una titulación de una solución $6,25 \times 10^{-2}$ M de $Fe(NO_3)_3$, siendo $\{\log [Fe^{xxx}]r = -2\}$, con hidróxido de sodio, como es mostrado en la Figura 7.10 (Di Bernardo, 1993).

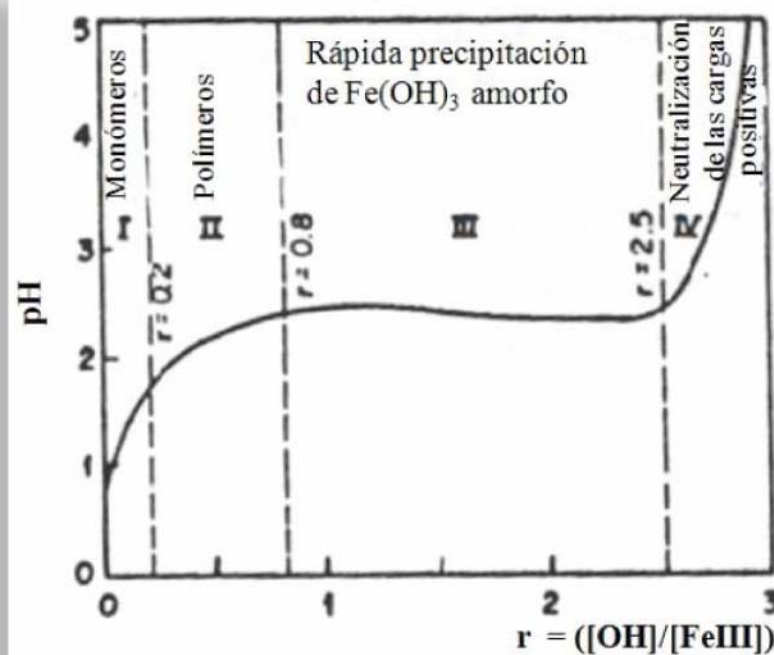


Figura 7.10 – Resultados típicos de la titulación de una solución de nitrato de hierro con hidróxido de sodio (Di Bernardo, 1993).

Para obtener los diagramas de coagulación, se realizan ensayos de coagulación, floculación y sedimentación, para una velocidad de sedimentación determinada; o ensayos de coagulación y filtración, dependiendo de la tecnología de tratamiento elegida. Estos diagramas sirven para ayudar a elegir la tecnología de tratamiento apropiada y para optimizar la coagulación, resultando un gran ahorro económico de productos químicos. Vale considerar que las aguas con turbidez o color elevados presentan características de coagulación bien distintas de las aguas con estos parámetros más bajos, exigiendo, así, un

conocimiento global de la calidad del agua a ser tratada, requiriendo estos diagramas (Di Bernardo, 1993).

7.2.3.1 – Mecanismos de coagulación para remoción de turbidez con sulfato de aluminio

Para obtener mejores condiciones de sedimentación de los flóculos, se ejecutaban ensayos de coagulación y floculación y se aplicaban al tratamiento. Pero este procedimiento normalmente demostraba un aumento del pasaje de partículas por el filtro. Con el surgimiento del diagrama de coagulación del aluminio (Figura 7.11), se volvió más fácil descubrir las condiciones apropiadas para la coagulación en sistemas de filtración directa. Amirtharajah y Mills (1982) desarrollaron el diagrama de la Figura 7.11, a partir del diagrama de solubilidad del aluminio y de las condiciones de coagulación (dosis del coagulante $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}] \times \text{pH}$ de la mezcla en el tratamiento de diferentes tipos de aguas naturales y sintéticas (Di Bernardo, 1993).

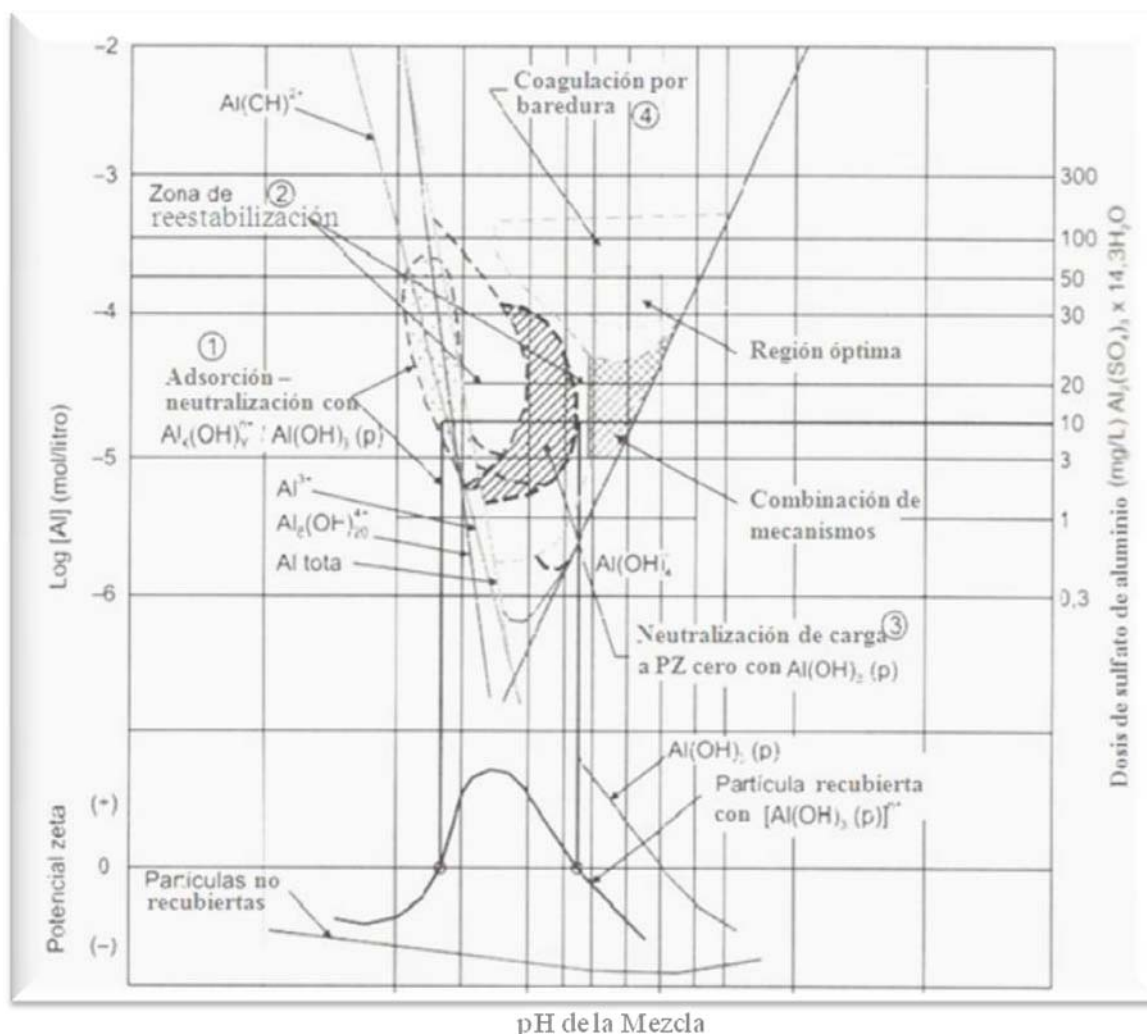


Figura 7.11 – Diagrama de coagulación del sulfato de aluminio y su relación con el potencial zeta (Amirtharajah y Mills, 1982; citados por Di Bernardo, 1993 y por Di Bernardo et al., 2002).

Ese diagrama delimita las regiones donde predominan diferentes mecanismos de coagulación y muestra las curvas de las especies hidrolizadas del aluminio, la variación del potencial zeta de la dispersión coloidal estabilizada y la variación del potencial zeta resultante de la interacción entre las especies hidrolizadas y los coloides de la dispersión (Di Bernardo et al., 2002).

En realidad, la Figura 7.11 ilustra el uso del diagrama de solubilidad del aluminio para una situación específica, pues las características del agua alteran las líneas que delimitan las diferentes regiones. Para la construcción de este diagrama, se admitió un valor de pH igual a 8 para el punto isoeléctrico (PIZ) del hidróxido de aluminio. El punto PIZ para el hidróxido de aluminio se encuentra en el rango de pH entre 7 y 9, dependiendo de la presencia de los iones en el agua, principalmente de los aniones. Se pueden observar, en este diagrama, cuatro regiones distintas, con diferentes mecanismos de coagulación y reestabilización de las partículas coloidales, caracterizadas por el par de valores, dosis del coagulante y pH de la mezcla, expuestas a continuación (Di Bernardo, 1993):

Región 1: es donde ocurre la adsorción de las especies hidrolizadas de aluminio (positivas) en la superficie de los coloides con la consecuente neutralización de la carga de las partículas coloidales. En esta región, la curva del PIZ (negativo) se aproxima de cero, en un valor de pH igual a 4,8, caracterizando el PIZ de los coloides recubiertos con especies del coagulante (Di Bernardo, 1993) y el Potencial Zeta se aproxima de cero para el pH igual a 4,8 y la dosis de sulfato de aluminio desde 10 hasta 70 mg/L (Di Bernardo et al., 2002).

Región 2: es conocida como zona de reestabilización y es donde el Potencial Zeta es positivo. En esta región, la eficiencia de la floculación es relativamente pequeña (Di Bernardo et al., 2002). Considerando el pH igual a 4,8 y la dosis del sulfato de aluminio en el rango de 10 a 70 mg/L, si el pH disminuye, las partículas recubiertas presentarán PIZ negativo y la dispersión coloidal permanecerá estabilizada. Si el pH aumenta, el PIZ y los coloides se tornarán positivos, caracterizando el fenómeno de la reestabilización. Fijando el valor de pH, en 6 (por ejemplo), surgirán líneas (A, B, C etc.) que delimitan la parte inferior de la zona de reestabilización, debido a la existencia de una relación estequiométrica entre la concentración de la dispersión coloidal y la dosis del coagulante; con un consecuente aumento de la concentración de la dispersión coloidal. Se acredita que la presencia de iones SO_4^{2-} y el aprisionamiento de los coloides reestabilizados en complejos de sulfato del tipo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^+$ son responsables de la desestabilización, que causa el apareamiento de la delimitación superior de la región de reestabilización (Di Bernardo, 1993).

Región 3: se denomina “corona”, donde el mecanismo de coagulación predominante ocurre debido a la neutralización de las partículas coloidales por el hidróxido de aluminio positivo ($\text{Al}(\text{OH})_3\text{p}$). Para un valor de pH próximo a 6,8 y dosis de coagulante igual a 10 mg/L, se alcanza el punto isoeléctrico, donde el Potencial Zeta es igual a cero. Es una región ideal para la coagulación para la posterior realización de la filtración directa, ascendente o descendente (Di Bernardo et al., 2002).

Región 4: En esta región ocurre la formación excesiva de precipitados de hidróxido de aluminio, que aprisionan las partículas coloidales, caracterizando el mecanismo de barrido. Esta región está en el rango de pH entre 6 y 8, con dosis de coagulante superiores a 10

mg/L. Se recomienda este mecanismo de coagulación cuando el tratamiento contempla la coagulación, floculación y decantación (o flotación) antecediendo la filtración, pues los decantadores o flotadores pueden eliminar los flóculos con facilidad (Di Bernardo et al., 2002).

Con respecto al diagrama de coagulación de aluminio, se puede hacer algunas consideraciones importantes, como (Di Bernardo, 1993):

- a) La superficie específica de las partículas coloidales influye en la región de reestabilización. Lo que delimita esta región es la dosis de sulfato de aluminio entre 2 y 30 mg/L y el pH de coagulación entre 5,0 y 6,8. Se pueden aplicar estos límites para aguas que contengan concentraciones relativamente bajas de partículas coloidales, lo que generalmente ocurre con aguas superficiales utilizadas como fuente de abastecimiento. Para aguas que contengan una elevada concentración de coloides, se deben utilizar altas dosis de coagulante, pudiendo desaparecer la región de reestabilización;
- b) Grandes concentraciones de aniones, como por ejemplo: el fosfato (PO_4^{-3}), el silicato ($\text{SiO}(\text{OH})_3^{-3}$) o el sulfato (SO_4^{-2}), pueden evitar la reversión de carga y la reestabilización. Este fenómeno ha sido encontrado en aguas naturales, donde el ion sulfato está presente en concentraciones del orden de 12 mg/L (como sulfato); y
- c) La presencia de sustancias húmicas en grandes concentraciones pueden alterar las regiones delimitadas en el diagrama, controlando el proceso de la coagulación.

En sistemas de tratamiento completo, se debe realizar la coagulación utilizando el mecanismo de barrido, mientras que, en la filtración directa, se debe utilizar el mecanismo de la neutralización de la carga, en la región denominada “corona” (Di Bernardo, 1993).

7.2.3.2 – Mecanismos de coagulación para remoción de color con sulfato de aluminio

Es posible definir las condiciones para las cuales la coagulación resulta eficiente para el agua que presente color, debido a la presencia de sustancias húmicas, como se muestra en las Figuras 7.12, 7.13 y 7.14, construidas utilizando agua destilada con ácido húmico y caolinita (Di Bernardo, 1993).

En la Figura 7.12, existen dos regiones para el agua que presenta color verdadero menor que turbidez, donde la coagulación con sulfato de aluminio, seguida por la floculación y sedimentación, presenta más del 90% de eficiencia para eliminar el color. Considerando la eliminación de la turbidez, en la región 1 predomina el mecanismo de adsorción de las especies hidrolizadas de aluminio, causando la neutralización de carga; mientras que en la región 2 predomina la formación de precipitados que, probablemente, adsorbe las sustancias húmicas (Di Bernardo, 1993).

Las Figuras 7.13 y 7.14 muestran una única región con coagulación eficiente (> 90% después de la floculación y de la sedimentación), para un amplio rango de pH, para valores extremadamente elevados de color verdadero en relación a la turbidez, exigiendo mayor cantidad de coagulante.

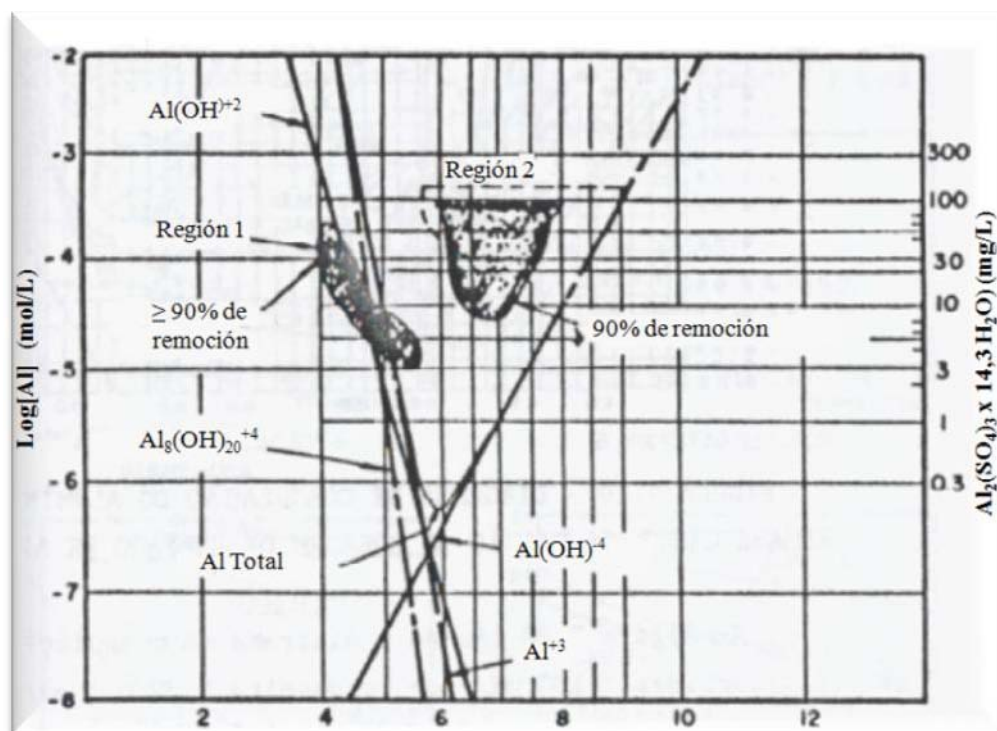


Figura 7.12 – Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 100 uH y turbidez = 27 – 30 uT) (Amirtharajah, 1989; citado por Di Bernardo, 1993).

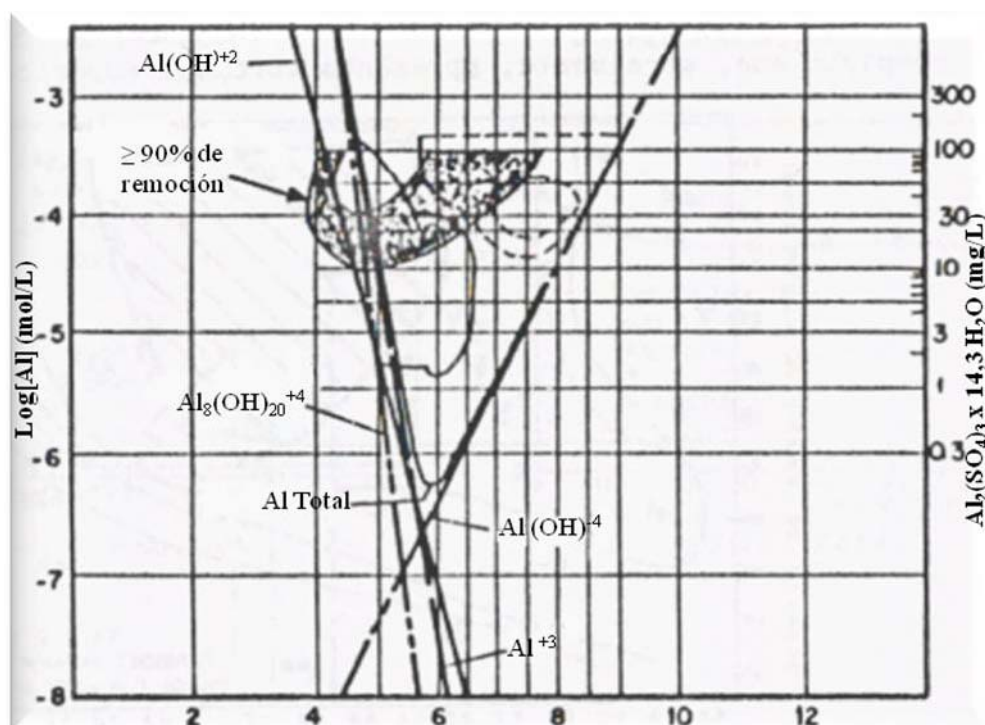


Figura 7.13 – Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 450 uH y turbidez = 27 – 30 uT) (Amirtharajah, 1989; citado por Di Bernardo, 1993).

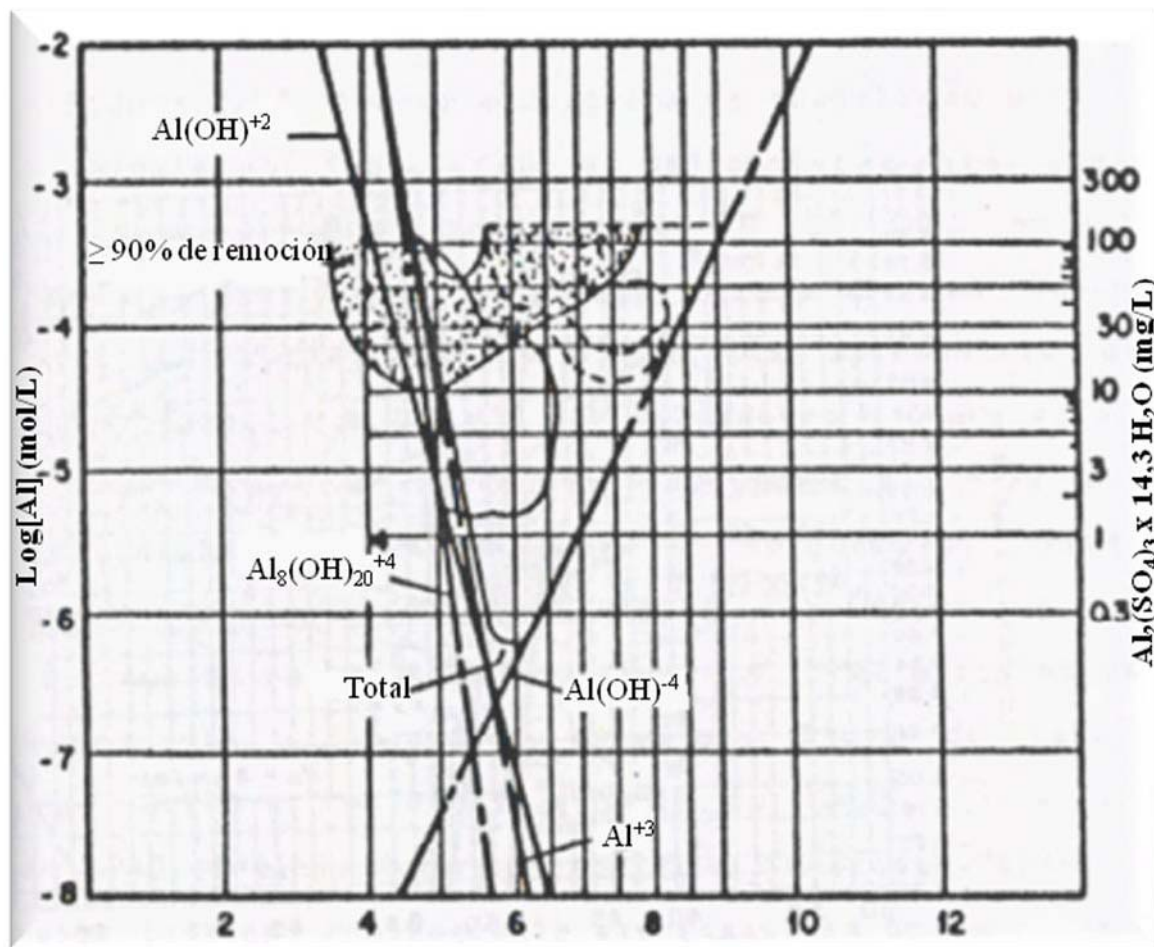


Figura 7.14 – Diagrama de coagulación del aluminio para eliminación del color (color verdadera = 900 uH y turbidez = 27 – 30 uT) (Amirtharajah, 1989; citado por Di Bernardo, 1993).

Estos resultados son válidos para los ácidos húmicos que presentan masa molecular alta (≥ 50.000 g). Considerando las aguas naturales, donde las sustancias húmicas presentan masas moleculares menores (≤ 10.000 g), la eficiencia de eliminación podrá ser menor. De forma general, las tres figuras muestran para qué valores más bajos de pH de coagulación, la eficiencia de eliminación del ácido húmico es la misma, utilizándose dosis menores de sulfato de aluminio (Di Bernardo, 1993).

7.2.3.3 – Coagulación con cloruro férrico

Se construyó la Figura 7.15 utilizando el diagrama de solubilidad del hierro (cloruro férrico). En este diagrama se pueden observar tres regiones típicas: región “A”, donde la coagulación es debida al mecanismo de barrido, con el valor del pH entre 6 y 9, y la dosis del cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$) entre 27 y 270 mg/L; región “B”, donde se predomina el mecanismo de coagulación por adsorción y neutralización de carga, con el valor de pH entre 4,5 y 6,0, y la dosis del cloruro férrico oscilando entre 27 a 270 mg/L; región “C”, donde ocurre la reestabilización para valores de pH inferiores a 6, dependiendo de la dosis de cloruro férrico (Di Bernardo, 1993).

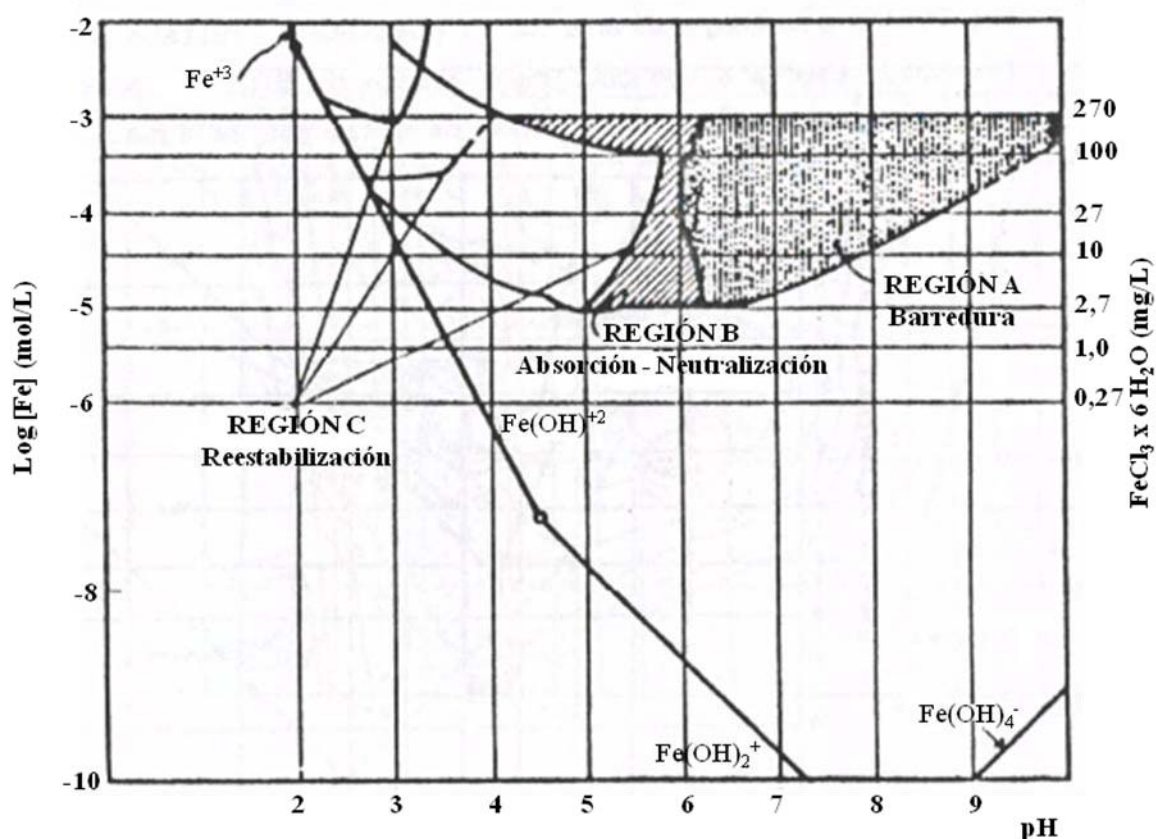


Figura 7.15 – Diagrama de coagulación del hierro a la temperatura de 25 °C (Amirtharajah, 1989; citado por Di Bernardo, 1993).

Comparándose los diagramas de las Figuras 7.11 (sulfato de aluminio) y 7.15 (cloruro férrico), se puede observar que la coagulación con la sal de hierro es más eficiente que con la de aluminio, para valores de pH más elevados. Normalmente estas dos sales tienen una eficiencia muy semejante en la coagulación, cuando comparados en términos de concentración molar, pues aunque el sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14,3 \text{ H}_2\text{O}$), presente masa molecular de, aproximadamente, 600 g y el cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$) de 270 g, el sulfato de aluminio forma dos moles de Al^{+3} mientras que el cloruro férrico forma solamente 1 mol de Fe^{+3} en solución.

Amirtharajah (1989) investigó la eficiencia de la coagulación utilizando una solución con 50% de sulfato de aluminio y 50% de cloruro férrico, en función de la masa molecular, y concluyó que no hay ventaja en utilizar la mezcla, comparando los resultados con solamente una de las sales, a no ser que alguna situación, dependiendo de la calidad del agua lo exija (Di Bernardo, 1993).

7.2.3.4 – Influencia de la concentración del coagulante

Mendes (1989), citado por Di Bernardo (1993), realizó un estudio sobre la coagulación, floculación y sedimentación, utilizando aguas de varias calidades, con respecto al color verdadero y la turbidez y concluyó que, dependiendo de la calidad del agua, puede haber influencia de la concentración de la solución de sulfato de aluminio en la eficiencia de la eliminación de flóculos, principalmente en el mecanismo de coagulación de barrido. Sin embargo, observó que no hay influencia significativa de la concentración de la solución de

sulfato de aluminio para velocidades de sedimentación entre 1,5 y 7,0 cm/min, mientras que existen mayores influencias para las velocidades de sedimentación relativamente bajas (≤ 1 cm/min). De acuerdo con Di Bernardo (1993), la concentración de la solución de sulfato de aluminio parece no influenciar la eliminación de los flóculos por sedimentación, en el mecanismo de coagulación por adsorción y neutralización de carga.

Es evidente que, en función de la concentración de la solución del coagulante, el aluminio o el hierro podrá encontrarse en mayor o menor porcentaje en forma de hidroxocomplejos o en forma de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ y, en algunas situaciones, podrá influir en la eficiencia de la coagulación (Di Bernardo, 1993). Para estar seguro, se deben realizar ensayos con el agua a ser tratada, pues la concentración de la solución del coagulante puede variar desde el 1% hasta cerca del 50%. Por ejemplo, estaciones que tratan flujos inferiores a $1 \text{ m}^3/\text{s}$, utilizan concentraciones de 5% a 10%. Estos cambios pueden estar relacionados con el volumen de los tanques de preparación de la solución con sulfato de aluminio granulado o con la precisión de la dosis del sulfato de aluminio en forma líquida (Di Bernardo, 1993).

Para los ensayos de laboratorio de las estaciones de tratamiento, generalmente se utiliza una concentración de 0,1% (para 1 litro) o 0,2%, (para 2 litros) de coagulante, dependiendo de las dosis previstas para los ensayos (Di Bernardo, 1993).

7.2.4 – Uso de polímeros como auxiliares de la floculación

Antes de la proposición del diagrama de coagulación (Figuras 7.11 y 7.15), el estudio realizado en el laboratorio, que combinaba la utilización de polímeros y coagulantes primarios, analizaba solamente un par de valores dosis de coagulante y pH de coagulación. Para este par de valores, se obtenía la mayor eliminación de color y turbidez, considerando la coagulación en el mecanismo de barrido en un sistema de tratamiento completo. Para disminuir la dosis del coagulante primario y del alcalinizante, se mantenía el pH de coagulación prácticamente constante. Pero, para una eliminación eficiente, existe un valor de pH cuya dosis del coagulante es mínima (Di Bernardo, 1993).

En la coagulación con polímeros (generalmente catiónicos), predomina la acción de dos mecanismos: la neutralización de carga y la formación de puente. Comparándose con coagulantes inorgánicos (sales de aluminio o hierro), el polímero orgánico catiónico, utilizado como coagulante primario, requiere más tiempo (de 30 a 180 segundos), con gradiente de velocidad medio, G_m , entre 300 y 800 s^{-1} . La utilización de G_m relativamente bajo evita la ruptura de los puentes formados durante la mezcla rápida (Di Bernardo, 1993).

Los polímeros naturales (almidones en general) y los sintéticos han sido usados como auxiliares de floculación y filtración. Normalmente se utiliza el polímero natural para reducir la posibilidad de que tenga lugar el traspaso y aumentar la tasa de filtración; mientras que se utiliza el polímero sintético para aumentar la velocidad de sedimentación de los flóculos, aumentar la resistencia de los flóculos a las fuerzas cortantes (que pueden ocurrir en el transporte del agua floculada) y disminuir la dosis del coagulante primario (Di Bernardo, 1993).

7.2.5 – Mezcla rápida y turbulencia

La mezcla rápida pretende alcanzar una distribución uniforme del coagulante en el agua, permitiendo que todas las partículas hagan contacto con las especies hidrolizadas del aluminio o del hierro. En contrapartida, la floculación busca promover el mayor número posible de encuentros, para formar los flóculos y permitir la mayor eficiencia en la eliminación de estos agregados por sedimentación, en el tratamiento completo, o por la filtración, en la filtración directa descendente. Se puede definir las características de la mezcla rápida, obtenida en una unidad propia, como (Di Bernardo, 1993):

$$C = C_m + c \quad [7.1]$$

$$c' = \sqrt{\frac{1}{N_m} \sum c_i^2} \quad [7.2]$$

donde:

- C = Concentración del coagulante en un tiempo cualquier (mg/L);
- C_m = Concentración media del coagulante (mg/L);
- c_i = Fluctuación de la concentración del coagulante en el tiempo t_i (mg/L); y
- c' = raíz cuadrada del valor medio de las fluctuaciones de la concentración (mg/L).

Se puede definir el parámetro intensidad de segregación, “I_s”, para un valor dado de “c” en el tiempo “t = 0”, dada por “c₀” (después de la introducción del coagulante), como (Di Bernardo, 1993):

$$I_s = \frac{(c')^2}{(c'_0)^2} \quad [7.3]$$

De acuerdo con la ecuación [7.3], se pueden obtener dos condiciones extremas:

- I_s = 1 : donde no existe segregación del coagulante en el punto considerado, que puede o no ser la salida de una unidad de mezcla; y
- I_s = 0 : donde no ocurre mezcla hasta el punto considerado.

En la práctica, es difícil que ocurra una de estas situaciones, pero la intención es obtener una condición de mezcla próxima a I_s = 1, para formar una micro-mezcla, resultando en una coagulación eficiente, principalmente si el agua bruta posee una gran cantidad de sustancias húmicas y de partículas menores de 1 μm (Di Bernardo, 1993).

Para que el proceso de tratamiento sea eficiente, utilizando la neutralización de cargas, como el mecanismo de coagulación, la mezcla debe ser intensa y en un tiempo relativamente pequeño (Di Bernardo, 1993), pues la finalidad de la mezcla rápida es promover la dispersión del coagulante en el agua de la forma más homogénea y más rápida posible. Este es uno de los grandes problemas del tratamiento del agua, pues se utilizan pequeñas cantidades de coagulantes comparadas al volumen de agua a ser tratado. Como ejemplo práctico, se utilizan aproximadamente 25 a 35 mg/L de sulfato de aluminio en solución a 5%, significando que se pretende dispersar 500 a 700 centímetros cúbicos de

solución en un metro cúbico de agua (Richter y Azevedo Netto, 2003). Para mejorar la eficiencia de la coagulación, se debe introducir la solución de coagulante próxima a las paletas del agitador, pues, según Amirtharajah y Trusler (1986), citados por Di Bernardo (1993), en esta región ocurre la mayor eficiencia de la coagulación.

La agitación, más o menos intensa del agua, en la mezcla rápida (cuando es utilizada para la coagulación) y en la mezcla lenta (cuando es utilizada para la floculación) es el agente físico para la realización de la coagulación y de la floculación (Richter y Azevedo Netto, 2003). El gradiente de velocidad es el parámetro que mide la intensidad de agitación mecánica o hidráulica aplicada al agua en el proceso de mezcla (Richter y Azevedo Netto, 2003). Lo que determinan los parámetros T_{mr} y G_{mr} son el mecanismo de coagulación, el tipo de coagulante químico, la calidad del agua etc. Normalmente el valor de T_{mr} es inferior a 1 s en las unidades hidráulicas y puede llegar hasta 30 s en las unidades mecanizadas, mientras que el valor de G_{mr} puede oscilar desde 200 hasta 2000 s^{-1} . Para cada ETA, hay una combinación de gradiente de velocidad (G_{mr}) y tiempo de agitación (T_{mr}) en el equipo de jar test o de flotación que reproduce aproximadamente la mezcla del coagulante en escala real (Di Bernardo et al., 2002).

La mezcla rápida, en las estaciones de tratamiento de agua (ETA), puede ser hidráulica o mecanizada. Existen dispositivos que forman resalto hidráulico (vertedor Parshall o rectangular), que son inyectores en tuberías forzadas o en canales de agua bruta, o que son cámaras con agitadores mecanizados presentando diversos tipos de rotores etc. (Di Bernardo et al., 2002).

De acuerdo con Richter y Azevedo Netto (2003), el resalto hidráulico es un fenómeno que ocurre cuando la corriente líquida pasa del régimen rápido al tranquilo, debido al cambio de la profundidad (que pasa de menor a una mayor), disminuyendo la velocidad. Pueden ocurrir en canales horizontales o con fondo inclinado. Normalmente la mezcla rápida ocurre en resaltos producidos en canales rectangulares debido al cambio brusco de pendiente, y en canales Parshall o en vertedores, debido a la caída libre (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los primeros dispositivos utilizados para realizar la mezcla rápida fueron los hidráulicos, seguidos por los aparatos mecanizados, principalmente en los países más desarrollados; pues el alto coste y la complejidad de los equipos imposibilitaban su utilización en los países en desarrollo. Por otro lado, la mayor desventaja de los dispositivos hidráulicos es la poca flexibilidad, delante de las variaciones del flujo. En Brasil, se utiliza, preferencialmente los dispositivos hidráulicos de mezcla rápida, como los canales Parshall y los vertedores. Pero existen muchas instalaciones que utilizan la caída libre del agua en vertedores, o debido a la facilidad constructiva o porque presentan menor capacidad (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Normalmente se utiliza el canal Parshall en las ETAs con dos finalidades: medir el flujo afluente y realizar la mezcla rápida. R. L. Parshall creó este canal en 1927 y la ha patentado para varios tamaños, de acuerdo con las dimensiones mostradas en la Figura 7.16 (Richter y Azevedo Netto, 2003).

El agitador turbina es el mejor medio para realizar la mezcla rápida. Consiste en un aparato mecánico que mueve el líquido por medio del movimiento rotativo de los impulsores. Se

clasifican por el tipo de flujo producido. Por ejemplo: mientras las turbinas de flujo axial mueven el líquido paralelamente al eje del agitador (con paletas a 45°), las turbinas de flujo radial mueven el líquido perpendicularmente al eje (con paletas planas paralelas al eje). La Figura 7.17 muestra los tipos más comunes de turbinas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

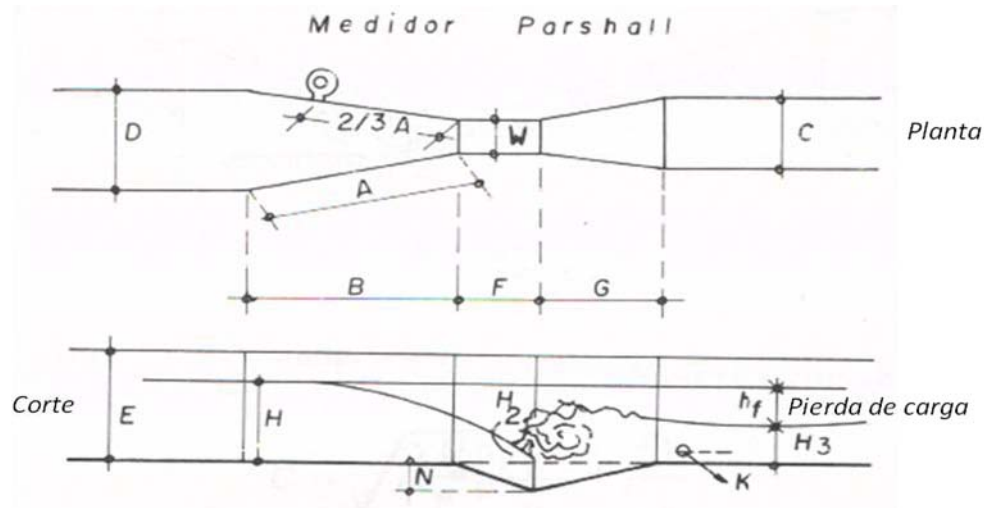


Figura 7.16 – Planta y corte de una canal Parshall (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Las turbinas aplican una potencia al agua que depende de la velocidad de rotación, de la geometría del impulsor, del volumen y de la forma de la cámara de mezcla. Existe una relación entre estas variables, haciendo con que el proyecto de la cámara de mezcla dependa del tipo de turbina y viceversa (Richter y Azevedo Netto, 2003).

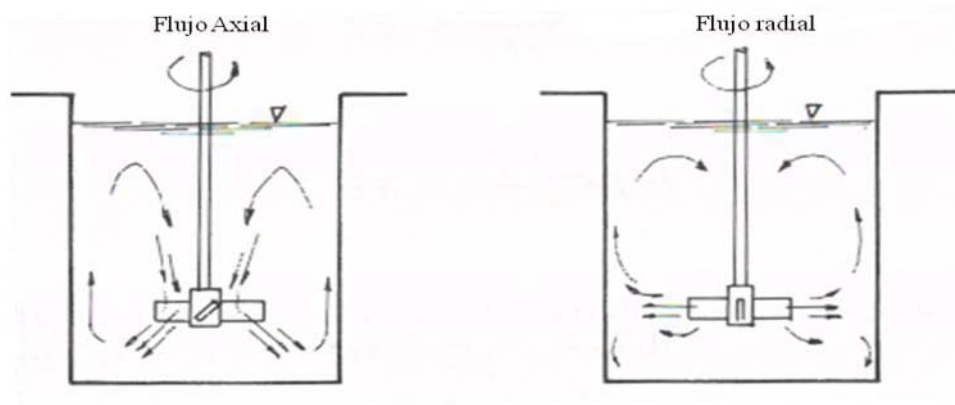


Figura 7.17 – Tipos de turbinas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

7.3 – LA FLOCULACIÓN

La floculación es el fenómeno que promueve la aglomeración de las partículas por efecto de transporte de fluido, con el objetivo de formar partículas de mayor tamaño para sedimentar por gravedad (Richter y Azevedo Netto, 2003). Así, los tratamientos de aguas destinadas al abastecimiento público y a las industrias normalmente pasan por la coagulación y por la floculación, con el objetivo de neutralizar los coloides del agua y

promover su adsorción en la superficie de los precipitados formados en el proceso de floculación (Degrémont, 1979).

En las estaciones de tratamiento de agua, la etapa que busca facilitar el contacto y la agregación de las partículas que se desestabilizaron por la coagulación química es la floculación. Esta etapa tiene por objeto formar flóculos con dimensiones y masa específicas que faciliten su eliminación por sedimentación, flotación o por filtración directa. El desempeño de la unidad de mezcla rápida determina la eficiencia de la unidad de floculación, pero sufre influencia de parámetros, tales como: tipo, edad y concentración del coagulante, temperatura del agua, pH de coagulación, tiempo, gradiente de velocidad, calidad del agua bruta, tipo y geometría del equipo de floculación. La calidad del agua clarificada depende del desempeño de las unidades de mezcla rápida y de floculación e influirá en la duración de la etapa de filtración (Pádua, 1994; citado por Di Bernardo et al., 2002).

Para que la separación de la suspensión coloidal ocurra en condiciones de velocidad satisfactorias, se utilizan medios artificiales para transformarla, haciendo: una desestabilización (coagulación), adicionando reactivos químicos para anular las fuerzas repulsivas o para actuar sobre la hidrofilia de las partículas coloidales, por medio de mecanismos de agregación o de adsorción; y una aglomeración (floculación) de los coloides descargados, hasta un grosor de 0,1 micra, resultante de diversas fuerzas de atracción entre partículas puestas en contacto debido, primeramente, al movimiento browniano, para después aumentar el tamaño de los flóculos utilizando agitación mecánica (Degrémont, 1979).

Como las partículas floculantes presentan una gran área superficial, donde el material disuelto puede ser adsorbido, este hecho colabora a la reducción de la turbidez coloidal y de los colorantes disueltos. Normalmente la coagulación y la sedimentación consiguen eliminar cerca del 90 por 100 de la turbidez y del color, pero alguna cantidad de flóculo, arrastrada en las etapas de sedimentación, debe eliminarse por filtración (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

La floculación es más eficiente cuando la suspensión se compone de partículas de tamaños diferentes. Se puede conseguir una condición de distribución de los tamaños de los flóculos por medio de la agregación y de la ruptura de los flóculos, ocurriendo simultáneamente, pues aumentando el tamaño de los flóculos, las fuerzas cortantes pueden romper los agregados. Sin embargo, considerando las fuerzas externas, los efectos hidrodinámicos y la curvatura de las líneas de flujo, las colisiones entre esferas de mismo tamaño ocurren con mayor frecuencia (Di Bernardo, 1993).

Para que el uso de las teorías que consideran la función de distribución de tamaños de las partículas pueda ser generalizado, necesitan de verificación experimental, utilizando aguas de diferentes cualidades, aunque el trabajo experimental realizado por Hanson y Cleasby (1990), citados por Di Bernardo (1993), haya mostrado su importancia en la eficiencia de la floculación.

Se conoce que la interacción entre las partículas presentes en el agua ocurre debido a la acción de tres mecanismos: el movimiento browniano, la interacción ortocinética y la sedimentación. En el movimiento browniano o interacción pericinetica, las moléculas de agua mueven las partículas, debido a la energía térmica de las moléculas de agua,

favoreciendo encuentros entre las mismas; en la interacción ortocinética, los gradientes de velocidad son responsables de los encuentros de las partículas, tanto en el flujo laminar como en el turbulento; en la sedimentación, las partículas que poseen diferentes velocidades de sedimentación, se pueden encontrar. Pero, “la eficiencia global de las interacciones depende, también, de las características hidráulicas del flujo en las unidades que buscan agregar las partículas en un determinado periodo de tiempo” (Di Bernardo, 1993). Por ejemplo, el efecto de la floculación pericinetica es insignificante si las partículas son mayores que un micrón y si los gradientes de velocidad en el agua son mayores a 5 s^{-1} . En este caso, solamente la floculación ortocinética es importante (Richter y Azevedo Netto, 2003).

En función de estudios realizados por Hanson y Cleasby (1990), citados por Di Bernardo (1993), se recomienda: a) utilizar agitadores del tipo turbina en el inicio y del tipo paletas en el final de la floculación; b) emplear polímero catiónico, con dosis variando desde 0,1 hasta 0,2 mg/L, tiempo de agitación igual a 2 min y “ $G_m = 1.250 \text{ s}^{-1}$ ”, aplicándose el sulfato de aluminio, con tiempo de mezcla de 1 min y “ $G_m = 500 \text{ s}^{-1}$ ”. Estas recomendaciones se aplican a las aguas que poseen turbidez alta, comparada con el color verdadero (Di Bernardo, 1993).

Dos parámetros importantes tiene influencia en el establecimiento del tiempo y del gradiente de velocidad de proyecto de la unidad de floculación, que son: la calidad del agua bruta y la tecnología de tratamiento empleada en la estación de tratamiento de agua (Pádua, 1994; citado por Di Bernardo et al., 2002).

De acuerdo con Di Bernardo et al. (2002), los gradientes de velocidades más altos, en el inicio de la floculación, aumentan las probabilidades de contacto y agregación de las partículas. Reduciendo el gradiente de velocidad a la medida que se forman los flóculos, disminuye la ruptura, sin impedir el crecimiento de ellos, debido a la agregación con otros flóculos.

Estudios realizados por Camp (1955); Di Bernardo, Guimarães y Mendes (1987); Mendes (1989); Paixão (1992); citados por Di Bernardo (1993) mostraron que:

1º) El valor del gradiente de velocidad (G_m) debe ser mayor para tiempos de floculación menores, pues, como existen muchas partículas pequeñas en el inicio de la floculación, cuanto mayor sea “ G_m ”, dentro de ciertos límites, mayor será el número de encuentros y más densos los flóculos formados;

2º) Considerando el “ G_m ” y el tiempo de floculación (T_d) constantes, cuanto mayor sea el área de los flóculos, menor la densidad de los mismos; y

3º) La floculación es más eficiente, cuando se realiza en reactores de mezcla completa en serie, si el “ G_m ” decrece del primer al último reactor. Estas conclusiones se aplican si la coagulación se realiza utilizando el mecanismo del barrido (tratamiento completo) donde los valores de “ G_m ” normalmente oscilan entre 10 y 70 s^{-1} para el agua natural.

Andreu-Villegas y Letterman (1976), citados por Di Bernardo (1993), mostraron que se puede obtener la eficiencia máxima de eliminación de flóculos en la sedimentación, siguiendo la ecuación [7.4], donde para cada tiempo de floculación hay un valor de “ G_m ”

correspondiente, de acuerdo con datos experimentales que comprueban la existencia de la relación entre “ G_m ” y “ T_d ” (Di Bernardo, 1993):

$$(G_m)^n T_d = k \quad [7.4]$$

Los coeficientes n y k de la ecuación [7.4] se determinan experimentalmente (en equipos con reactores estáticos, por ejemplo), realizando algunos ensayos variando “ G_m ” y “ T_d ”, pues dependen de la calidad del agua, del mecanismo de la coagulación, del uso de polímeros, de la temperatura etc. (Di Bernardo, 1993).

Se puede dimensionar la unidad de floculación, en el mecanismo de barrido, adoptando un tiempo total de floculación de 20 a 30 minutos. Después de fijar el tiempo total de floculación, se obtienen los valores correspondientes de la eficiencia de eliminación de turbidez y el gradiente de velocidad medio óptimo (Di Bernardo, 1993).

El modelo teórico de la floculación, que combina los efectos de agregación y ruptura de flóculos, en su forma más general se muestra como (Argaman, 1971; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$\frac{dN}{dt} = -(\text{función de agregación}) + (\text{función de ruptura}) \quad [7.5]$$

La tasa de crecimiento de los flóculos o la función de agregación se define por Argaman y Kaufman (1971), citados por Richter y Azevedo Netto (2003), como:

$$\frac{dN_A}{dt} = K_A N G \quad [7.6]$$

donde:

N = Concentración de partículas primarias (m^{-3});
 G = Gradiente de velocidad (s^{-1}); y
 K_A = Coeficiente de agregación.

Se puede escribir la función de ruptura como a continuación (Kaufman, 1970; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$\frac{dN_B}{dt} = K_B N_o G^2 \quad [7.7]$$

donde:

N_o = Concentración inicial de partículas primarias al entrar en el floculador (m^{-3}); y
 K_B = Coeficiente de ruptura.

Combinando [7.6] y [7.7], la ecuación [7.5] vuelve-se:

$$\frac{dN}{dt} = K_A N G + K_B N_o G^2 \quad [7.8]$$

Integrando para ($t = 0$; $N = N_o$) y ($t = T$; $N = N_t$), se obtiene la ecuación [7.9], que puede ser utilizada solamente para un único reactor (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$\frac{N_o}{N_t} = \frac{1 + K_A GT}{1 + K_B G^2 T} \quad [7.9]$$

Suponiendo un tanque con “m” cámaras de floculación en serie y admitiendo que los coeficientes “K_A” y “K_B” se mantienen constantes, se puede decir que (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$\frac{N_o}{N_m} = \frac{\left(1 + \frac{K_A GT}{m}\right)^m}{1 + \frac{K_B G^2 T}{m} \sum_{i=0}^{m-1} \left(1 + \frac{K_A GT}{m}\right)^i} \quad [7.10]$$

donde:

N_m = La concentración de partículas saliendo de la última cámara de floculación; y
T = El tiempo medio total de floculación.

Se puede calcular el gradiente de velocidad de un floculador hidráulico utilizando una de las expresiones a continuación (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$G = \sqrt{\frac{\gamma}{\mu} \frac{h}{T}} \quad [7.11]$$

$$G = \sqrt{\frac{\gamma}{\mu} VJ} \quad [7.12]$$

donde:

γ = Peso específico;
μ = Viscosidad del agua;
h = Pierda de carga;
T = Tiempo de floculación;
V = Velocidad del agua; y
J = Pierda de carga unitaria.

En la práctica, se conoce que siempre es más difícil flocular aguas de baja turbidez, pues el coeficiente de agregación no es constante. Éste cambia con la turbidez del agua bruta, de la siguiente forma: cuanto menor es la turbidez del agua, menor es el coeficiente de agregación. También hay que considerar la temperatura para los dimensionamientos, pues en regiones frías, se calcula la potencia necesaria al floculador, en función del coeficiente de viscosidad a 5 °C, que, comparada a la temperatura de 20 °C, la potencia se queda un 50% mayor que cuando se aplica a 5 °C (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Se puede utilizar como floculador hidráulico cualquier dispositivo que utiliza la energía hidráulica disipada en forma de pérdida de carga en el flujo del agua a través de un canal, de una canalización o de un tanque. Normalmente consisten en un canal con muchos compartimientos en serie, interconectados por tuberías o pasajes (floculadores tipo Alabama), o de un canal sinuoso, donde el agua se fuerza a pasar alrededor de chicanas, girando sucesivamente en 180° en el sentido del flujo (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los floculadores mecánicos más empleados son aquellos que presentan movimiento giratorio con paletas paralelas o perpendiculares al eje, que puede ser horizontal o vertical, de acuerdo con la Figura 7.18 (a y b). Los de eje vertical son más ventajosos, porque evitan cadenas de transmisión o pozos secos para la instalación de los motores. La manutención es sencilla y pueden durar muchos años sin problemas, cuando son bien dimensionados. Es una alternativa simple, utilizada en centenas de instalaciones, con resultados satisfactorios (Richter y Azevedo Netto, 2003).

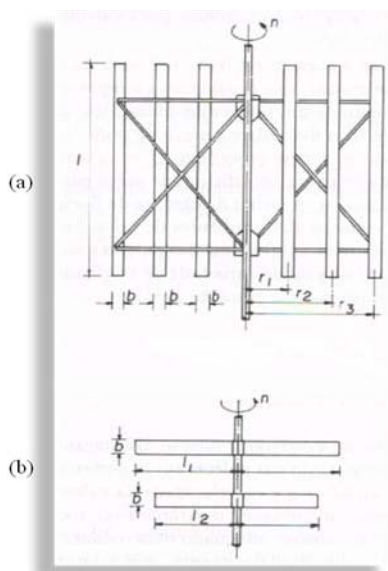


Figura 7.18 – Floculadores mecánicos de movimiento giratorio con paletas a) paralelas al eje y b) perpendiculares al eje (Richter y Azevedo Netto, 2003).

La Figura 7.19 muestra los floculadores giratorios que, normalmente, se proporcionan con cuatro brazos fijados al eje y, en consecuencia, con cuatro paletas en la posición 1, cuatro en la posición 2 etc. Un floculador más simple que este, con paletas en uno solo plano, tiene el cálculo del gradiente más confiable. Además de esto, una gran cantidad de paletas, como en ese caso, exige una potencia muy elevada del motor, pudiendo no producir el gradiente deseado (Richter y Azevedo Netto, 2003).

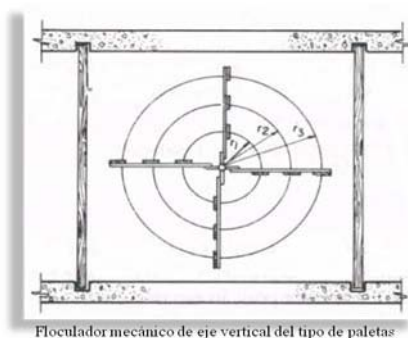


Figura 7.19 – Floculador mecánico de eje vertical del tipo de paletas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Muchos dispositivos han sido utilizados como floculadores hidráulicos, pero los de chicanas son los más utilizados (Richter y Azevedo Netto, 2003).

7.3.1 – Unidades de floculación

Se puede realizar la floculación en unidades hidráulicas o mecanizadas en las estaciones de tratamiento de agua. Las unidades hidráulicas pueden ser del tipo chicanas, con flujo horizontal o vertical (ascendente y descendente), con medio granular fijo, o de medio granular expandido (esferas de material con baja masa específica), con mallas localizadas en canales etc. Las unidades mecanizadas pueden tener agitadores de eje vertical u horizontal y los rotores pueden ser con paletas paralelas o perpendiculares al eje, o del tipo turbina (Di Bernardo et al., 2002).

Normalmente se utilizan canales o cámaras en serie (superior a 3), tanto en la floculación hidráulica como en la mecanizada, para que se pueda iniciar la floculación con gradiente de velocidad más elevado y poder reducirlo al final de esa operación. Existe una combinación de “ G_f ” y “ T_{mf} ” en el equipo de jar test o de flotación que reproduce aproximadamente esa operación en escala real para cada ETA. Varios factores influyen los parámetros “ G_f ” y “ T_{mf} ”, principalmente el mecanismo de coagulación, el tipo de coagulante, la calidad del agua bruta, el uso de auxiliares etc. Normalmente el valor de “ G_f ” oscila entre 10 a 60 s^{-1} , mientras el valor “ T_{mf} ” oscila entre 10 y 40 minutos (Di Bernardo et al., 2002).

7.3.2 – Uso de polímeros como auxiliares de la floculación

De acuerdo con Di Bernardo et al. (2002), Di Bernardo (1993) propuso una metodología, con base en el diagrama de coagulación, para utilizar los polímeros sintéticos y naturales como auxiliares de la floculación, habiendo sido comprobada por los trabajos de Costa (1992), Paixão (1996), Di Bernardo (1997) y Marinelli (1999).

Con el objetivo de verificar la influencia del gradiente de velocidad y del tiempo de agitación, en la floculación con polímero sintético catiónico y almidón de maíz y yuca catiónicos, Di Bernardo (2000b), citado por Di Bernardo et al. (2002) realizó ensayos de coagulación con sulfato de aluminio, floculación y sedimentación, utilizando equipos de reactores estáticos. La autora concluyó que la eficiencia de la eliminación de la turbidez y del color aparente depende de las condiciones de aplicación y que el almidón de yuca catiónico fue lo más eficiente. Así, los almidones catiónicos pueden sustituir a los polímeros sintéticos en los tratamientos de aguas de abastecimiento, cuando son utilizados como auxiliares de floculación.

7.4 – LA SEDIMENTACIÓN

La sedimentación es el fenómeno físico donde las partículas en suspensión se mueven en sentido descendente, en medio líquido de menor masa específica, debido a la acción de la gravedad. La sedimentación separa las fases líquida y sólida, propiciando la clarificación del medio líquido (Di Bernardo, 1993).

La teoría de la sedimentación se basa en el hecho de que la fuerza de la gravedad (F_G) acelerará cualquier partícula no coloidal (suspendida en un medio acuoso, en reposo y con menor masa específica) hasta que las fuerzas de resistencia viscosa (F_E) y de deformación del líquido (F_D) se igualen a la resultante del peso efectivo de la partícula (Figura 7.20). A partir de este momento, su velocidad descendente será constante. Esta velocidad es

conocida como velocidad terminal de sedimentación o velocidad de sedimentación (Di Bernardo, 1993).

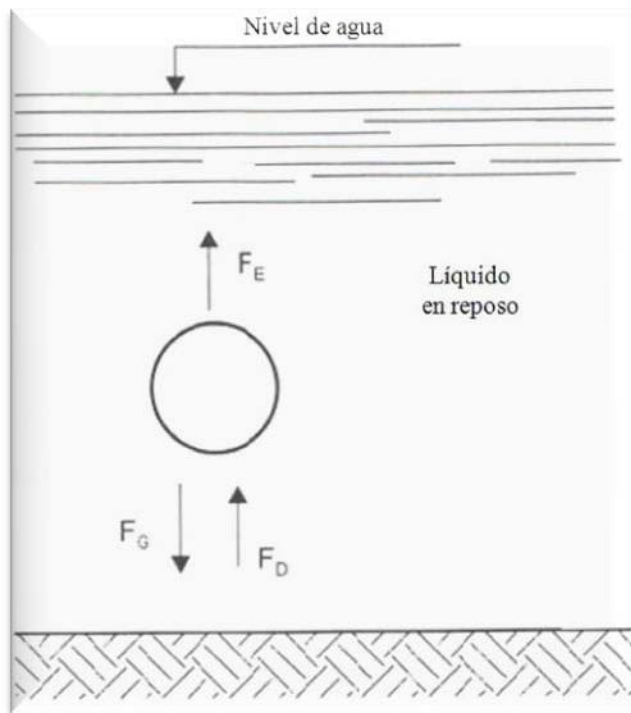


Figura 7.20 – Fuerzas actuantes en una partícula sólida durante la sedimentación (Di Bernardo, 1993).

Como ejemplo general, se puede mostrar una partícula granular, en suspensión en un líquido en reposo, como muestra la Figura 7.21. Ésta se encuentra sometida a una fuerza “ F_G ”, debido a la gravedad, y a una fuerza resistente “ F_T ” debido a la sustentación del fluido, que es la resultante de fuerzas de viscosidad y de inercia (Degrémont, 1979).



Figura 7.21 - Fuerzas totales actuantes en una partícula granular en suspensión en un líquido en reposo. (Adaptada del Manual Técnico del Agua, página 65, Degrémont, 1979).

Cuando el grano queda en libertad de movimiento, partiendo de una velocidad nula, se acelera y alcanza una velocidad prácticamente constante (velocidad de sedimentación), al cabo de un tiempo, que casi siempre es despreciable con relación a la duración de la sedimentación, en las operaciones industriales, donde se igualan las dos fuerzas mencionadas. La fuerza que impulsa a la partícula en su descenso es:

$$F_G = (\rho_1 - \rho) g (m/\rho_1) \quad [7.13]$$

donde: “ ρ_1 ” y “ ρ ” son las densidades de la partícula y fluido respectivamente, “ g ” es la aceleración de la gravedad y “ m ” es la masa de la partícula.

La resistencia debida al rozamiento de la partícula con el fluido, viene dada por la fórmula de Newton:

$$F_T = C_D A (\rho V^2/2) \quad [7.14]$$

donde: “ F_T ” es la fuerza resistente, “ C_D ” es el coeficiente de rozamiento, “ A ” es el área proyectada de la partícula en la dirección de su movimiento y “ V ” es la velocidad relativa entre la partícula y el fluido.

Igualando las dos fuerzas y suponiendo la partícula esférica con diámetro “ d ”, llegamos a:

$$V = \sqrt{\frac{4gd(\rho_1 - \rho)}{3 C_D \rho}} \quad [7.15]$$

que nos da la velocidad de sedimentación para una esfera de diámetro “ d ” (STENCO, 2002).

Normalmente, la sedimentación simple no puede eliminar los materiales finamente divididos, en estado coloidal o en solución, requiriendo la utilización de coagulante para aglomerar los flóculos, ayudando a facilitar la sedimentación. La mayoría de las estaciones de tratamiento utilizan el proceso de clarificación (sedimentación con previa coagulación) para reducir la carga de sólidos que llegarían a los filtros (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los resultados obtenidos por las investigaciones llevadas a cabo hasta la actualidad, demuestran que la sedimentación de suspensiones es un fenómeno complejo, incluso en sistemas de partículas de forma regular. Por tanto, es evidente que, para el caso de las suspensiones que tienen interés en la industria del agua, la teoría puede servir sólo como una guía del posible comportamiento de las suspensiones al variar las condiciones a las que quedan sometidas. A pesar de esta limitación, de acuerdo con STENCO (2002), pueden emitirse las siguientes observaciones de tipo cualitativo:

- La velocidad de sedimentación de las partículas individuales depende de su tamaño, forma, densidad y de las propiedades del fluido a través del cual sedimenta;
- Las suspensiones de partículas uniformes sedimentan a una velocidad menor que la velocidad de sedimentación de las partículas individuales que la forman y, esta velocidad de sedimentación disminuye al aumentar la concentración de la suspensión;
- En casos de sistemas con distribución de tamaños amplios en los que no tiene lugar ni la segregación ni la floculación, la velocidad de sedimentación de la suspensión está comprendida entre las velocidades de sedimentación de las partículas mayores y menores;

- Para una determinada suspensión, existe una concentración óptima donde la velocidad de sedimentación es máxima;
- Un aumento de temperatura provoca un aumento de la velocidad de sedimentación, a causa de su efecto sobre la velocidad de sedimentación de las partículas individuales;
- Cambios en la forma, tamaño y densidad de las partículas constituyentes, durante la sedimentación, pueden tener un efecto considerable en el comportamiento de una suspensión sometida a sedimentación; y
- Las mismas condiciones son válidas para suspensiones en sedimentación y para sistemas suspendidos en corrientes ascensionales.

Aplicándose las leyes básicas de la sedimentación, se puede observar que la velocidad de sedimentación depende de la masa específica, de las dimensiones y de la forma de las partículas. Estos parámetros presentan una gran variación, en el tratamiento completo de agua, dependiendo del tipo de coagulante, del auxiliar de floculación, de la calidad del agua bruta, de las características de la coagulación y de la floculación. Cuando se utilizan sales de aluminio o de hierro, por ejemplo, se obtiene una masa específica en torno a 1005 – 1030 kg/m³, mientras que cuando se utilizan polímeros, como auxiliares de floculación, la masa específica puede llegar a 1050 kg/m³ o más. Dependiendo de las condiciones de la mezcla rápida y de la floculación, los flóculos, que se constituyen de partículas de argila, limo y sustancias húmicas, cambian considerablemente de tamaño, desde algunos décimos de milímetros hasta casi 4 mm (Di Bernardo, 1993).

Para realizar la decantación, se han desarrollado diversas soluciones tecnológicas, debidas fundamentalmente a los flujos internos de las aguas a tratar. Algunos de estos diseños se aplican preferentemente en potabilizadoras y otros en aguas residuales (STENCO, 2002).

Considerando que decantación es la sedimentación de partículas floculantes y que los decantadores (tanques de decantación) son unidades donde se realiza este proceso (Richter y Azevedo Netto, 2003); para el dimensionado de decantadores, hay que atender especialmente a los siguientes parámetros: superficie de decantación; volumen de decantación; relaciones dimensionales; dimensiones de zona de entrada; vertedero de salida; rasquetas de fango; caudales de fangos producidos; y pocetas de fangos (STENCO, 2002).

La decantación puede ser convencional o de alta tasa. La decantación convencional comprende unidades de flujo horizontal, de manto de lodos y de unidades de flujo vertical ascendente. La de alta tasa comprende unidades que contienen placas o módulos tubulares. Independientemente del tipo de unidad de decantación, muchos factores ayudan a reducir la eficiencia de la sedimentación, principalmente: la colecta desigual del agua clarificada, la acción de vientos, el equipo, el método inadecuado de extracción de lodo, los cortocircuitos hidráulicos, la formación de corrientes de origen térmica o de densidad, la mala distribución del flujo total entre unidades en paralelo, en la sección transversal de una misma unidad, en el área de los módulos tubulares o en el área de los módulos de placas etc. (Di Bernardo et al., 2002).

Los tanques de flujo horizontal fueron los primeros decantadores creados y aún continúan siendo utilizados, pues son simples y tienen la ventaja de presentar una alta eficiencia y baja sensibilidad a condiciones de sobrecarga. Su fuerte y más reciente competidor es el decantador tubular o de alta tasa, que puede presentar una eficiencia igual a los de flujo horizontal, si el proyecto es adecuado. Los decantadores de flujo vertical, como los clarificadores de manto de lodos con o sin recirculación, se utilizan, principalmente, en el tratamiento de agua para la industria (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para el inicio del dimensionamiento de los tanques de decantación, se utiliza la tasa de flujo superficial, “Q/A” en $\text{m}^3/\text{m}^2 \times \text{día}$ ($\text{m}/\text{día}$) y el conocimiento de que se puede arrastrar una partícula depositada en el fondo del decantador a una velocidad igual o superior a (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$V_o = \left(\frac{8}{f}\right)^{1/2} V_{cs} \quad [7.16]$$

donde:

V_o = Velocidad longitudinal;
 V_{cs} = Velocidad crítica de sedimentación; y
 f = Coeficiente de atrito de Fanning.

Para un flujo laminar (con $NR < 2000$, $f = 64/NR$); o un flujo turbulento (con $NR \geq 15000$), se puede considerar “f” constante e igual a 0,025. En este caso, válido para la mayoría de los decantadores horizontales, resulta (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$V_o = 18 V_{cs} \quad [7.17]$$

La velocidad de sedimentación de los flóculos de sulfato de aluminio normalmente se encuentra entre 0,02 y 0,08 cm/s, o sea, entre 18 y 70 $\text{m}^3/\text{m}^2 \times \text{día}$. Como primer análisis, se podría concluir que la tasa de flujo superficial debería quedarse entre esos valores. Así, para evitar el arrastre y la resuspensión de los flóculos ya sedimentados, se debe limitar la velocidad longitudinal máxima a un valor adecuado, imponiendo una profundidad mínima en los decantadores, a partir de la ecuación [7.17], obteniéndose (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$\frac{l}{h} = \frac{A}{a} \leq 18 \quad [7.18]$$

donde: “l” y “h” son respectivamente la longitud y la profundidad del decantador; “A” y “a” son las áreas de la superficie y de la sección transversal.

Los decantadores convencionales presentan una profundidad entre 3,5 a 4,5 m, pudiendo adoptar profundidades menores cuando se hace la eliminación continua de los lodos (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los criterios básicos normalmente utilizados para el dimensionamiento de decantadores convencionales de flujo horizontal se resumen en la Tabla 7.1 (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Tabla 7.1 – Criterios básicos para el dimensionamiento de decantadores convencionales de flujo horizontal (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Características de la Instalación	Tasa de Flujo Superficial ($\text{m}^3/\text{m}^2 \times \text{día}$)	Velocidad Longitudinal Máxima (cm/s)	Tiempo de Detención (horas)
Instalaciones pequeñas, control operacional precario	20 – 30	0,4 – 0,6	3 – 4
Instalaciones proyectadas con nueva tecnología, control operacional razonable.	30 – 40	0,6 – 0,8 (*)	2,5 – 3,5
Instalaciones proyectadas con nueva tecnología, control operacional bueno.	35 – 45	0,7 – 0,9 (*)	2 – 3
Grandes instalaciones, uso de auxiliares de coagulación y control operacional excelente	40 – 60	0,6 – 1,25 (*)	1,5 – 2,5

(*) La adopción de valores superiores a 0,75 cm/s implicará necesariamente, en la eliminación continua de los lodos depositados, por sistemas mecánicos (raspadores de lodo) o hidráulicos.

7.4.1 – Unidades de sedimentación

Las unidades de sedimentación o decantadores convencionales se proyectan para tasas de flujo superficial entre 15 y 60 m/d, con tiempos medios de detención desde 2 a 4 horas, determinadas en ensayos con jar test, a partir del valor de “ V_s ”. El valor teórico de “ V_s ” también sirve para proyectar los decantadores de alta tasa, juntamente con la trayectoria crítica de la partícula en el tipo de conducto diseñado, utilizando las dimensiones de los conductos (longitud, anchura y altura) para módulos tubulares y la distancia entre placas y su longitud, para placas planas paralelas (Di Bernardo et al., 2002).

7.5 – LA FILTRACIÓN

La filtración consiste en la eliminación de partículas coloidales, en suspensión y de microorganismos presentes en el agua que fluye a través de un medio granular. Normalmente, el proceso final para eliminación de impurezas realizado en una estación de tratamiento de agua (ETA) es la filtración y, por esta razón, ella es la principal responsable de la producción de agua con calidad compatible con el Patrón de Potabilidad (Di Bernardo et al., 2002).

Los primeros microfiltros utilizados en laboratorios y en industrias fueron los de profundidad. En este tipo de filtración, las partículas y microorganismos se atrapan en el interior de la estructura interna del microfiltro, hasta que ocurra una colmatación total de partículas o una caída significativa de presión, surgiendo la necesidad de cambiarlos. Como estos microfiltros requieren una frecuente sustitución, han sido limitados a

tratamientos primarios de agua potable, con excepción de sistemas a muy pequeña escala o como pretratamiento para OI (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Los filtros de flujo descendente se constituyen de materiales granulares con granulometría apropiada, generalmente arena o antracita y arena. La filtración rápida descendente, con acción de profundidad (realizada en un lecho filtrante), retiene las impurezas a lo largo de este medio filtrante, mientras que la de acción superficial (realizada sobre un elemento soporte) retiene solamente en la parte superior del medio filtrante. Independientemente de la condición de filtración, después de un cierto tiempo de funcionamiento, todos los filtros necesitan un lavado, que normalmente se realiza introduciendo el agua en sentido ascendente, con velocidad relativamente alta, para liberar las impurezas y promover la fluidificación parcial del medio granular. Además del agua, también se puede realizar el lavado del medio filtrante con agua y aire (Di Bernardo et al., 2002).

Para determinar el tipo de filtro y medio filtrante a utilizar, muchos parámetros externos influyen, como por ejemplo: las características del líquido a filtrar, las características del producto que se retiene, la posibilidad o necesidad de recuperación, la calidad deseable o exigida en el fluido filtrado, las condiciones de funcionamiento de la instalación, las posibilidades, eficacia y forma de lavado que se desea, los medios económicos que se pretenden utilizar, tanto para la instalación como para su mantenimiento posterior (STENCO, 2002).

La filtración sobre el lecho filtrante es utilizada cuando la cantidad de materias que deben retenerse es grande y la dimensión de las partículas contenidas en el agua es relativamente pequeña. Puede efectuarse esta filtración sin un acondicionamiento previo del agua: es el caso de la filtración, lenta o rápida, de un agua de la que sólo se desea reducir su contenido de materias en suspensión, sin actuar sobre su color o su contenido en materias orgánicas. Cuando se pretende obtener la clarificación óptima de un agua, por filtración rápida, es necesario acondicionarla previamente por adición de reactivos, con o sin decantación. (Degrémont, 1979).

La filtración lenta tiene por objetivo la depuración de las aguas superficiales, sin coagulación ni decantación previa. Las enzimas segregadas por algas y microorganismos que se fijan sobre la arena (membrana biológica) coagulan las materias coloidales. En el proceso de filtración rápida, el agua atraviesa el lecho filtrante a velocidades de 4 a 50 m/h. La acción biológica es prácticamente nula; se observa solamente una nitrificación en ciertos casos en los que se limita la velocidad, si el contenido en oxígeno es suficiente y se encuentran en el agua bacterias nitrificantes en condiciones nutritivas favorables (Degrémont, 1979).

Se puede considerar la retención de impurezas en los filtros como el resultado de dos mecanismos: transporte y adherencia. Primeramente, las partículas se aproximan a las superficies de los granos para, posteriormente, permanecer adheridas a ellos, resistiendo a las fuerzas cortantes resultantes de las características hidrodinámicas del flujo al largo del medio filtrante (Di Bernardo, 1993; Di Bernardo et al., 2002). De esta manera, la filtración que era normalmente considerada como un proceso mecánico simple, actualmente incluye los mecanismos de adsorción (física y química), de presión, de sedimentación, de interceptación, de difusión y de consolidación inercial. La filtración no elimina sólidos

disueltos, pero puede ser usada junto con otros procesos para reducir la concentración de ellos (Betz Laboratories, 1991; AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Dependiendo de las características de entrada y salida de las unidades de una batería de filtros, se puede realizar la filtración con tasa constante o declinante. Optándose por la tasa constante, se puede realizar la filtración con nivel de agua constante o variable en el interior de los filtros, pudiendo o no requerir los equipos de control. Para evitar la utilización de equipos de control de nivel o de tasa, se debe optar por la filtración con tasa declinante variable, dependiendo del flujo de agua a ser tratada y del número de unidades filtrantes (Di Bernardo et al., 2002).

La tasa de filtración varía considerablemente, de acuerdo con el tipo de material filtrante y con las características del agua a ser filtrada, desde 120 a 180 m/d en los filtros convencionales de arena; pudiendo alcanzar valores máximos de 600 m/d en los filtros de arena uniforme o en los que utilizan arena y antracita con camadas de mayor espesor (Di Bernardo et al., 2002).

En muchos procesos de clarificación o ablandamiento del agua, donde ocurren la coagulación y la precipitación, los efluentes clarificados de 2 a 10 unidades de turbidez nefelométricas (NTU) pueden ser mejorados hasta 0,1 a 1,0 NTU por filtración convencional con arena. La filtración asegura concentraciones aceptables de sólidos en suspensión en el agua final, incluso cuando ocurre una perturbación en los procesos de clarificación (Betz Laboratories, 1991). Sin embargo, pueden ocurrir dos efectos negativos y comprometer la desinfección final en el proceso de tratamiento, que son: la elevación de la turbidez, del número de partículas y del número de organismos. Entonces, por seguridad, se debe siempre observar si hay un aumento en la turbidez y parar la filtración cuando este fenómeno se inicie (Di Bernardo et al., 2002).

De acuerdo con Amirtharajah (1988), citado por AWWARF, LdE y WRC (1998), “la filtración no es una consecuencia directa del filtrado o cribado a los sistemas de lecho granular”. Después que los sólidos en suspensión se transportan a los huecos de un lecho completo, ellos son atraídos hacia el lecho por fuerzas fisicoquímicas. Es así que las partículas más pequeñas que los huecos del lecho se eliminan por el lecho granular, como por ejemplo los virus entéricos y las bacterias coliformes (Rose, 1985; citada por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Por otro lado, los procesos inadecuados de retrolavado de los filtros han sido asociados con desprendimientos de quistes de *Giardia* y de *Cryptosporidium*, comprometiendo la filtración (Longsdon, 1987; AWWA, 1980; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

7.5.1 – Unidades de filtración

Las unidades de filtración utilizan varios materiales como medios filtrantes, donde los más comunes son: la arena convencional, arena y antracita y arena prácticamente uniforme, conforme Tabla 7.2. Normalmente se realiza el lavado del medio filtrante con agua, pero, se recomienda aire y agua para mantener los granos libres de impurezas (Di Bernardo et al., 2002).

Tabla 7.2 – Materiales utilizados como medios filtrantes (adaptado de Di Bernardo et al., 2002).

Características	Arena Convencional	Arena y Antracita		Arena Prácticamente Uniforme
		Arena	Antracita	
Tamaño mínimo de los granos (mm)	0,30 – 0,42	0,42 – 0,59	0,71 – 0,84	0,84 – 1,19
Tamaño máximo de los granos (mm)	1,41 – 2,00	1,41 – 2,0	2,0 - 2,4	1,41 – 1,68
Tamaño efectivo (mm)	0,40 – 0,55	0,45 – 0,55	0,90 – 1,10	1,00 – 1,20
Coefficiente de desigualdad	1,5 – 1,8	1,5 – 1,8	1,5 – 1,8	1,1 – 1,2
Espesor de la camada (m)	0,60 – 0,80	0,20 – 0,25	0,45 – 0,60	1,00 – 1,20

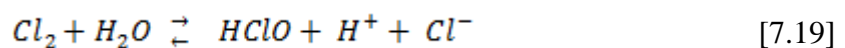
7.6 – DESINFECCIÓN Y OXIDACIÓN

La finalidad de la desinfección es destruir los microorganismos patogénicos presentes en el agua, como por ejemplo: las bacterias, los protozoarios, los virus y los helmintos; porque los procesos físico-químicos utilizados en los tratamientos no pueden garantizar la completa eliminación de estos microorganismos (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Generalmente los desinfectantes son oxidantes, pero no siempre un oxidante actúa como desinfectante. Como ejemplo de oxidantes utilizados en el tratamiento de agua se puede enumerar: el cloro, el dióxido de cloro, el ozono, el peróxido de hidrógeno, el permanganato de potasio y la radiación ultravioleta. Todos estos productos, con excepción del permanganato de potasio, se utilizan como desinfectantes, favoreciendo la eliminación de la mayor parte de los microorganismos patogénicos del agua (Di Bernardo et al., 2002).

El desinfectante más utilizado en la purificación del agua es el cloro, porque es barato; altamente soluble (7,0 g/L a 20 °C), tornándolo de fácil aplicación; eficiente en la destrucción de la mayoría de los microorganismos patogénicos; su residuo en solución es fácil de determinar; y está disponible en la forma de gas, de líquido o de sólido (hipoclorito) (Richter y Azevedo Netto, 2003).

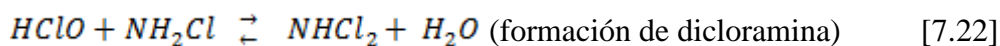
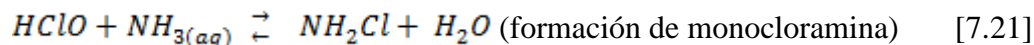
Adicionando el cloro en el agua libre de nitrógeno, pueden ocurrir las siguientes reacciones (Di Bernardo et al., 2002):



Estas reacciones dependen directamente del pH. Entonces, para valor de pH igual a 7,5, los HClO y ClO⁻ se quedan con, prácticamente, la misma concentración; para valores de pH mayores que 7,5, la concentración de HClO disminuye y la concentración de ClO⁻ aumenta, disminuyendo la eficiencia de la desinfección, pues el HClO es un compuesto

más poderoso que el ClO^- . Por eso se debe utilizar el cloro como desinfectante en aguas con valores de pH menores que 7 (Di Bernardo et al., 2002).

Adicionando el cloro en el agua en presencia de amonio, pueden ocurrir las siguientes reacciones (Di Bernardo et al., 2002):



De acuerdo con estas ecuaciones, adicionando el cloro el agua, en presencia de amonio, se forma primeramente la monoclaramina y la dicloramina, causando disminución del nitrógeno amoniacal, hasta que todo el nitrógeno amoniacal reaccione con el cloro. La formación de monoclaramina predomina para valores de pH mayores o iguales a 7 si la relación $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ es menor que 5. Aumentando la dosis de cloro, los compuestos amoniacales se oxidan hasta que, para una determinada dosis de cloro, quede solamente cloro residual libre. A partir de este punto, a cada aumento en la aplicación de la dosis de cloro, corresponderá un mismo aumento en la cantidad del cloro residual libre. La cantidad mínima de cloro libre residual corresponde a un punto denominado *break point* (Di Bernardo et al., 2002).

Las desventajas de la utilización del cloro es que requiere una manipulación cuidadosa porque se trata de un gas venenoso y corrosivo; y puede causar gusto y olor en el agua, principalmente en la presencia de fenoles. Por eso, el ozono, que es un oxidante, es el gran competidor del cloro, encontrando su mayor utilización en Europa (Richter y Azevedo Netto, 2003). Además de competidor, el ozono es el desinfectante más eficiente utilizado en los tratamientos de agua. Si se combina con el peróxido de hidrógeno, su poder de oxidación y de desinfección se vuelve aún mayor (Di Bernardo et al., 2002).

Optándose por utilizar el cloro para desinfectar el agua filtrada y queriendo asegurar el cloro libre residual en la red de distribución, se debe utilizar la poscloración. Normalmente, se requiere una concentración de cloro libre mucho mayor para inactivar la *Giardia lamblia* que para inactivar el virus de la polio y bacterias coliformes (Wickramanayaki et al., 1988; Wierenga, 1985; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998). Sin embargo, la cloración puede conducir a la formación de trihalometanos carcinogénicos (Jodellah y Weber, 1985; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Existe una relación: producto de la concentración de cloro (mg/L) y el tiempo de contacto (min) (CT), que se utiliza para obtenerse los requerimientos de inactivación de bacterias y protozoos. La Tabla 7.3 muestra esta relación, que mira garantizar un 99 por 100 de inactivación de agentes patógenos, la influencia del pH y de la temperatura sobre la “CT” necesaria para asegurar este límite de eficiencia. Los valores virales “CT” que se muestran en la Tabla 7.3 se basan en la inactivación de los virus Coxsackie A2, que son más resistentes que los virus de la polio o que cualquier bacteria patógena vegetativa (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 7.3 – CT (producto de la concentración de cloro (mg/L) y el tiempo de contacto (min)) de desinfección para inactivación del 99 por 100 de los agentes patógenos (De Lippy, 1986; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

pH	CT viral		CT protozoario		
	0 – 5 °C	10 °C	5 °C	15 °C	25 °C
6	-	-	80	25	15
7	12	8	100	35	15
7 – 7,5	20	15	100	-	-
7,5 – 8	30	20	-	-	-
8	35	22	150	50	15

7.7 – PRODUCTOS QUÍMICOS

Existen muchos productos químicos y otras sustancias que se utilizan en los tratamientos de aguas de abastecimiento, donde algunos requieren cuidados especiales para el almacenamiento y manipulación. La Tabla 7.4 muestra las características principales de estos productos y sus aplicaciones (Di Bernardo, 1993).

Tabla 7.4 – Principales productos químicos usados en tratamientos de aguas de abastecimiento (Di Bernardo, 1993).

Producto Químico o Sustancia	Aplicaciones
Ácido clorhídrico y ácido sulfúrico	Ajuste de pH
Ácido fluorsilícico	Fluoración
Amonio	Formación de cloramina
Bicarbonato de sodio	Ajuste de pH
Carbón activo	Eliminación de sabor, plaguicidas, compuestos orgánicos en general
Cloruro férrico	Coagulación
Cloro	Desinfección, oxidación
Dióxido de carbono	Recarbonatación: corrección del pH
Dióxido de cloro	Desinfección, oxidación
Fluoruro de calcio y fluorsilicato de sodio	Fluoración
Hidróxido de calcio (cal hidratada) y hidróxido de sodio	Ajuste del pH de coagulación, corrección final del pH y ablandamiento
Hipoclorito de sodio	Desinfección, oxidación
Hipoclorito de calcio	Desinfección, oxidación
Óxido de calcio (cal virgen)	Ajuste del pH de coagulación, corrección final del pH y ablandamiento
Ozono	Desinfección, oxidación
Permanganato de potasio	Eliminación de sabor y olor, oxidación
Sulfato de aluminio	Coagulación
Sulfato de aluminio	Coagulación
Sulfato de amonio	Formación de cloraminas
Sulfato de cobre	Control de algas
Sulfato férrico y sulfato ferroso	Coagulación

7.8 – DISEÑO

El tratamiento de aguas brutas que contienen materia coloidal y grados elevados de turbidez y color requieren procesos convencionales que sigan las siguientes etapas: coagulación química en mezcla rápida, floculación, decantación, filtración rápida y desinfección. Para que una instalación sea satisfactoria, debe poseer las siguientes características: simplicidad; eficiencia; de fácil operación y manutención; ser de coste módico; tener una operación económica; presentar facilidades para reparos y reposición de partes; y ser duradera (Richter y Azevedo Netto, 2003).

En un proyecto de abastecimiento de agua, la decisión de mayor importancia y responsabilidad es la elección de la fuente de agua. Para garantizar la elección, el proyectista debe estudiar las alternativas posibles y compararlas técnica y económicamente, recordando que se deben considerar las fuentes más próximas, más caudalosas, con agua de mejor calidad, con menor riesgo de contaminación y capaces de atender a la demanda un tiempo mayor (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los proyectos de estaciones de tratamiento de agua deben ser, siempre que sea posible, precedidos por ensayos de laboratorio, mirando mejorar los proyectos técnicamente, reducir los costes y ofrecer mayor seguridad para las soluciones adoptadas. Estos ensayos deben mostrar el comportamiento del agua respecto a los diferentes procesos de purificación y las condiciones de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección, entre otras. Para proyectos de grandes estaciones de tratamiento de agua, se pueden utilizar también instalaciones experimentales, que reproduzcan los procesos, posibilitando la obtención de parámetros más ventajosos y, consecuentemente, la mejoría del proyecto (Richter y Azevedo Netto, 2003).

De acuerdo con Richter y Azevedo Netto (2003), se puede construir una instalación completa de tratamiento de agua sin la existencia de equipos mecánicos manufacturados. Como ejemplo, se puede realizar la mezcla rápida sin utilizar equipos mecánicos especiales, instalando un diafragma simple en el interior de la tubería e intercalando un pequeño trecho con material granular inerte. En caso de conveniencia y disponibilidad, se puede aprovechar una bomba centrífuga (Richter y Azevedo Netto, 2003). Existen también otras opciones, como: el empleo de una red difusora (Azevedo Netto et al., 1981; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003); un resalto hidráulico con agitación suficiente para la dispersión de los reactivos (Azevedo Netto, 1977; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003); y un vertedor, haciendo con que la velocidad alcanzada por la lámina vertiente sea suficiente para provocar la agitación deseada (Richter y Azevedo Netto, 2003).

La floculación también puede aprovechar la energía del agua en cámaras proyectadas para esa finalidad. Como ejemplos, se pueden citar: los floculadores de canales con cortinas o chicanas (COMPESA, 1972; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003), que ofrecen la ventaja de presentaren un flujo del tipo de émbolo o pistón, prácticamente sin cortocircuitos (Richter y Azevedo Netto, 2003); floculador hidráulico Alabama (Huisman et al., 1981; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003), cuyo empleo en regiones de clima caliente reduce mucho el tiempo de detención (Richter y Azevedo Netto, 2003); y el floculador que realiza la agitación lenta a través de un lecho de piedras, que entró en Brasil, en los últimos años (Richter, 1981; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003).

La sedimentación es uno de los procesos de tratamiento que más se ha evolucionado. Cambió de la sedimentación en medio turbulento para la sedimentación en régimen laminar, reduciendo-se considerablemente el área requerida para el proceso (CEPIS, 1973; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003). Para aplicar los nuevos conceptos de la decantación laminar, puede-se ampliar los tanques existentes o construir formas nuevas y más ventajosas de concepción, como es el caso del proyecto pionero ejecutado en la ciudad de *Botucatu*, Estado de *São Paulo (Brasil)*, en 1973. Ese proyecto no requiere la duplicación de las unidades, evita la limpieza periódica y ofrece condiciones de auto-limpieza para los tanques sin necesidad de equipos (Richter y Azevedo Netto, 2003).

La filtración rápida es otro proceso que ha evolucionado extraordinariamente, en las últimas décadas (Richter y Azevedo Netto, 2003). Los filtros nuevos de dos o tres capas filtrantes ultrapasaron los filtros rápidos de una única capa de arena. Estos filtros nuevos son más eficientes, más seguros y más económicos, pues consumen menos agua en el lavado. Su construcción, incluyendo el sistema de desagües o de fondo falso, no requiere materiales especiales, pudiendo aprovechar los recursos disponibles en el local (Richter y Azevedo Netto, 2003).

La desinfección es una etapa muy importante, porque constituye como segunda barrera de protección contra microorganismos patógenos en el sistema. La cloración es la técnica más simple y más económica para desinfectar el agua, pudiendo ser aplicado como cloro puro en las estaciones mayores o como compuestos de cloro en las instalaciones pequeñas (Richter y Azevedo Netto, 2003). Un estudio hecho en *São Paulo* demostró que una dosis de 1 mg/L de cloro en aquella región, ha presentado buena eficiencia (Horta Macedo y Noguti, 1978; citados por Richter y Azevedo Netto, 2003) y que el empleo de compuestos de cloro (hipocloritos) es más económico cuando se utilizan en estaciones pequeñas, con capacidad para tratar hasta 7 L/s (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para garantizar una buena desinfección en una estación de tratamiento, se debe prever y construir una reserva de agua filtrada para asegurar un cierto tiempo de contacto del agua filtrada con el cloro. El tiempo mínimo de contacto depende del pH y de la temperatura del agua. Normalmente, en climas calientes, se puede establecer un tiempo de contacto de 20 a 35 minutos para un pH mantenido bajo hasta la sección final (Lima, 1977; citado por Richter y Azevedo Netto, 2003).

7.9 – ENSAYOS

Para que se puedan eliminar las impurezas presentes en el agua, como los coloides, que no se asientan naturalmente o que no se eliminan por filtración directa, es importante determinar, experimentalmente, la dosis correcta de coagulante y el pH óptimo, cuyos valores no se pueden calcular, para que haya la formación de los flóculos y se pueda obtener la clarificación del agua, por sedimentación, seguida por la filtración (Metcalf y Eddy, 2003).

Cuando el proyectista adopta parámetros de proyecto o selecciona la tecnología de tratamiento sin el auxilio de ensayos de laboratorio, puede cometer muchos errores, a pesar del conocimiento sobre la calidad del agua; pues los ensayos permiten la obtención de los parámetros optimizados de proyectos, como el gradiente de velocidad y el tiempo de la mezcla rápida y de la floculación, la velocidad de sedimentación etc. Además de esto, los

ensayos permiten la obtención de las dosis optimizadas de los diferentes productos químicos, además de la obtención de las dosis y parámetros objetivando la automatización de las estaciones de tratamiento de agua (ETAs) (Di Bernardo et al., 2002).

Utilizando las dosis y los coagulantes adecuados en el tiempo correcto, los cambios en la calidad del agua bruta no afectarán la calidad de filtrado (Metcalf y Eddy, 2003). Por tanto, se puede utilizar un dosificador automático que posee un detector de corriente de flujo como sensor (Hubele, 1992; citado por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Como primero paso para la realización de los ensayos, se debe caracterizar el agua bruta, midiendo los siguientes parámetros: temperatura, turbidez, alcalinidad, color aparente, color verdadero, conductividad eléctrica, potencial zeta, nitrógeno total, fosfato total, carbono orgánico total, dureza, metales, como el hierro, el cobre, el cinc, el níquel, el plomo, el manganeso, el cromo, el magnesio, el calcio etc.; y realizar el recuento de los microorganismos presentes, como las bacterias, las algas, los protozoos etc. (Di Bernardo et al., 2002).

Di Bernardo et al., (2002), apunta una secuencia importante para la realización del ensayo completo para el tratamiento convencional del agua, en escala de laboratorio, cuyos pasos se describen a continuación:

- **Paso 1:** limpiar los jarros;
- **Paso 2:** separar los vidrios necesarios (buscando utilizar siempre los mismos recipientes);
- **Paso 3:** preparar las soluciones con las concentraciones predeterminadas.
- **Paso 4:** colocar porciones del agua bruta, a la temperatura deseada, llenando los seis jarros simultáneamente, para garantizar la homogeneidad del agua contenida en cada uno de ellos, hasta la obtención de 2 litros. Como la temperatura influye en la viscosidad del agua y en la velocidad de reacción de las especies de aluminio o de hierro utilizadas como coagulante, la fijación de la temperatura es importante;
- **Paso 5:** poner las dosis de los productos en los recipientes apropiados del jar test;
- **Paso 6:** colocar los recipientes de descarte y colecta de muestra de agua decantada en las posiciones apropiadas del equipo;
- **Paso 7:** para estudiar las diferentes velocidades de sedimentación, numerar los recipientes por reactor y por familia de muestras correspondientes a las velocidades de sedimentación.
- **Paso 8:** encender el equipo de agitación y acertar la rotación para 100 rpm.
- **Paso 9:** adicionar la dosis preestablecida de alcalinizante o acidificante, pre-oxidante o dispersión de carbón activo en polvo en los reactores.
- **Paso 10:** después del tiempo de contacto, acertar la rotación correspondiente al gradiente de velocidad medio de la mezcla rápida (G_{mr}) deseado.
- **Paso 11:** adicionar el volumen determinado del coagulante a los reactores;
- **Paso 12:** después de la introducción del coagulante, adicionar, si es necesario, la cantidad prevista de polímero;
- **Paso 13:** después del tiempo de mezcla rápida (T_{mr}), reducir la rotación del equipo al valor correspondiente al gradiente de velocidad medio de floculación (G_f);
- **Paso 14:** después del tiempo de floculación (T_f), desconectar el equipo;

- **Paso 15:** colectar las muestras de agua decantada para la velocidad de sedimentación determinada, descartando, inicialmente, un pequeño volumen de agua, para que no haya interferencia del agua restante en la manguera; y.
- **Paso 16:** apuntar los parámetros de control de las muestras recolectadas.

Considerando que la velocidad de sedimentación inicial para del ensayo es de 2 cm/min y el punto de colecta de la muestra se sitúa a 7 cm de distancia en respecto a la superficie del líquido, la colecta del agua decantada se debe realizar 3,5 minutos después de paralizar el jar test. En la práctica, se debe iniciar la colecta de la muestra a los 3 min y 20 segundos y terminar a los 3 min y 40 segundos, cumpliendo 20 segundos de colecta (Di Bernardo et al., (2002).

Mientras se puede realizar los ensayos de floculación y sedimentación en jar test (Figura 7.22), se puede utilizar la columna para realizar los ensayos de sedimentación, como muestra la Figura 7.23 (Di Bernardo, 1993). En los ensayos con equipo de floculación, se obtiene las dosis de los productos químicos y los valores del pH de coagulación por medio de la coagulación y de la floculación del agua bruta. En estos ensayos se obtienen también las características físicas de la mezcla rápida, de la floculación y de la decantación de los flóculos. Para realizar el ensayo con la columna de sedimentación, se debe garantizar la uniformidad de la suspensión en toda la columna, evitando la ruptura de los flóculos. Se deben coleccionar muestras en diferentes profundidades para evaluar la floculación durante la sedimentación. (Di Bernardo, 1993).

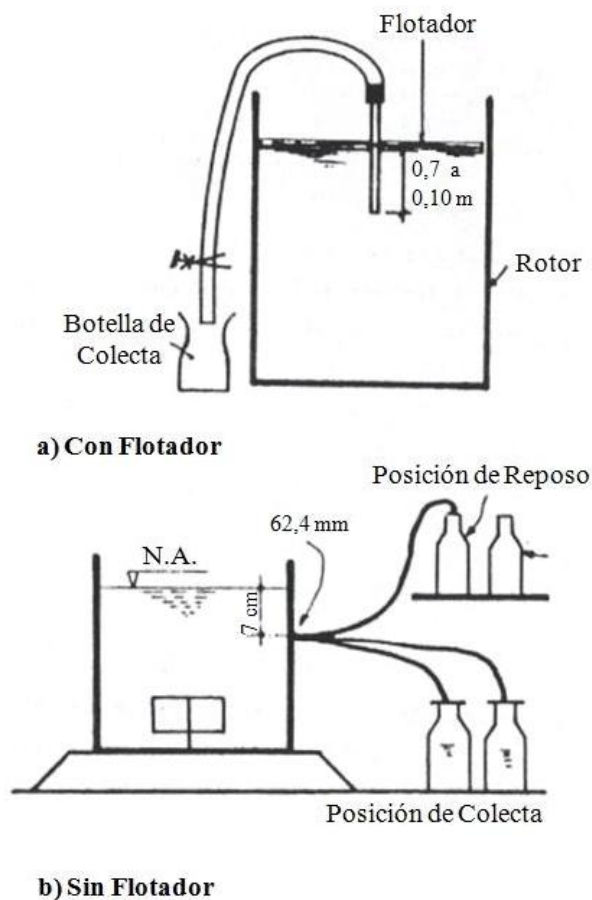


Figura 7.22 – Reactor de equipo para ensayo de floculación (Di Bernardo, 1993).

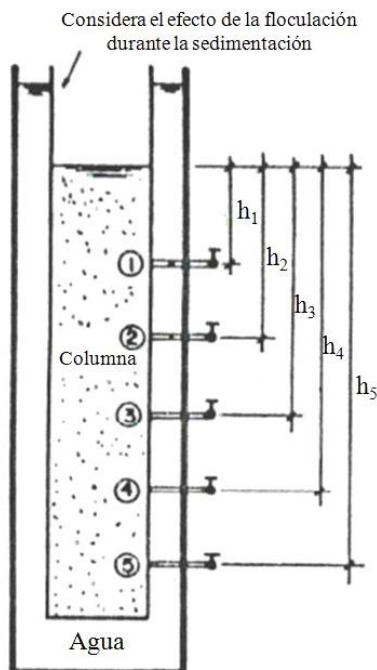


Figura 7.23 – Columna de sedimentación con suspensión de partículas floculantes (Di Bernardo, 1993).

Se puede construir una gráfica, como la de la Figura 7.24, midiendo los valores de turbidez o contenido de sólidos en suspensión a una determinada profundidad del recipiente de floculación o de la columna, disminuyendo los valores iniciales, dando como resultado la fracción restante que sedimenta con velocidad igual o inferior a aquella correspondiente al tiempo de colecta (Di Bernardo, 1993).

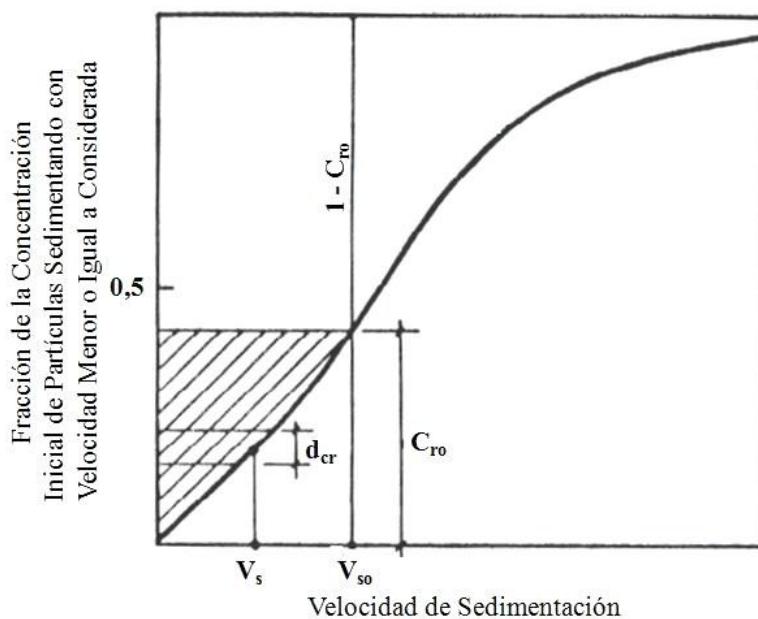


Figura 7.24 – Resultados típicos obtenidos en los ensayos de sedimentación en columna o recipientes de equipo de floculación (Camp, 1946; citado por Di Bernardo, 1993).

Para optimizar la mezcla rápida, se realizan ensayos para obtener la combinación: tiempo y gradiente de mezcla rápida, procurando maximizar la remoción de turbidez y del color aparente. Para esto, se utiliza la dosis del coagulante en recipientes separados para permitir la adición del producto en los reactores (vasos) en tiempos distintos. El procedimiento detallado para realizar este ensayo se describe a continuación (Di Bernardo et al., 2002):

- **Paso 1:** llenar los vasos aleatoriamente para garantizar la misma calidad del agua en todos ellos;
- **Paso 2:** accionar los agitadores y ajustar la rotación correspondiente al gradiente de velocidad medio predeterminada en la mezcla rápida;
- **Paso 3:** adicionar el coagulante en vasos de precipitado (misma dosis en todos los vasos optimizada en ensayos anteriores), utilizando pipetas;
- **Paso 4:** adicionar el coagulante y, simultáneamente, accionar el cronómetro (vaso 1);
- **Paso 5:** adicionar el coagulante en cada vaso, siguiendo el tiempo predeterminado;
- **Paso 6:** después del mayor tiempo de mezcla rápida, reducir la rotación para el valor correspondiente al gradiente de velocidad medio de la floculación;
- **Paso 7:** después del tiempo de floculación, detener la agitación y levantar las paletas de los agitadores;
- **Paso 8:** coleccionar muestras del agua decantada para la velocidad de sedimentación predeterminada;
- **Paso 9:** medir y apuntar los parámetros de control de las muestras; y
- **Paso 10:** para evaluar otros valores de gradientes medios de velocidad de la mezcla rápida, repetir los pasos 1 a 9.

Para optimizar la floculación, se realizan ensayos buscando relacionar el tiempo y el gradiente de velocidad óptimos de floculación, cuyos pasos se describen a continuación. Se puede extender los resultados obtenidos en estos ensayos a la combinación de gradientes en las cámaras de floculación, utilizando la metodología desarrollada por Pádua et al. (1998), citados por Di Bernardo et al. (2002).

- **Paso 1:** llenar los vasos aleatoriamente, para garantizar la misma calidad del agua en todos los vasos;
- **Paso 2:** encender los agitadores y ajustar la rotación correspondiente al gradiente de velocidad media en la mezcla rápida predeterminado;
- **Paso 3:** colocar el coagulante en las cubetas del soporte frontal;
- **Paso 4:** adicionar el coagulante simultáneamente en los vasos y accionar el cronómetro;
- **Paso 5:** después del tiempo predeterminado, reducir la rotación para el valor correspondiente al gradiente de velocidad medio de la floculación;
- **Paso 6:** después del tiempo de floculación, suspender las paletas de los agitadores de cada vaso, aisladamente;
- **Paso 7:** coleccionar las muestras de agua decantada para la velocidad de sedimentación predeterminada;
- **Paso 8:** medir y apuntar los parámetros de control de las muestras; y
- **Paso 9:** Para evaluar otros gradientes de velocidad medio de floculación, repetir los pasos 1 a 7.

En el ensayo de filtración directa, se debe filtrar el agua coagulada después de la mezcla rápida, utilizando el filtro de papel (generalmente Whatman 40) o los filtros de arena instalados en el laboratorio. En contrapartida, se debe filtrar las muestras de agua decantada después de 20 minutos de sedimentación, utilizando una de las alternativas anteriores. Si el medio filtrante elegido es la arena, sus granos deben presentar diámetro entre 0,42 y 0,84 mm (Di Bernardo et al., 2002).

7.10 – DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA ESTACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUA

Los residuos generados en las estaciones de tratamiento de agua, provenientes de descargas de decantadores y del agua de lavado de filtros, son un gran problema para las instituciones responsables, tanto en el aspecto cuantitativo como en el cualitativo. La cantidad de residuos líquidos generados depende de la manera del lavado de los filtros. Como ejemplo: el lavado de los filtros solamente con el agua en sentido ascendente genera mayor volumen de agua comparado con el lavado que utiliza el aire, seguido del agua en el sentido ascendente (Di Bernardo et al., 2002).

Con respecto al aspecto cualitativo, estos vertidos se componen, básicamente, de impurezas presentes en el agua bruta y de compuestos químicos como: coagulante, alcalinizantes, acidificante u otros productos necesarios al tratamiento; de residuos de naturaleza orgánica, como: las bacterias, los virus, los protozoos, los pláctones etc; y de residuos de naturaleza inorgánica, que contribuyen con la mayor parcela, como: arenas, arcillas y limos (Di Bernardo et al., 2002).

Entre las alternativas para la disposición de los residuos líquidos producidos en las estaciones de tratamiento de agua (ETAs) se pueden citar: la reutilización de la fase líquida de los residuos de limpieza de los decantadores y de los filtros y la disposición del lodo en las estaciones de tratamiento de aguas residuales. Normalmente se utilizan polímeros para separar las fases sólida y líquida de los residuos procedentes del lavado de los filtros y de la limpieza de los decantadores, en un tanque de clarificación. La fase líquida se recircula, mientras que el lodo se encamina a la estación de tratamiento de aguas residuales (Di Bernardo et al., 2002).

Sin embargo, estos residuos deben ser tratados antes de la disposición final del lodo, habiendo la necesidad, por razones técnicas y ambientales, de conocer su composición, los procesos para reducción del volumen y las alternativas de disposición final; ya que el grado de tratamiento requerido depende del método de disposición del lodo y de la calidad deseada del líquido (Di Bernardo et al., 2002).

Como el tratamiento hace aumentar la concentración y la deshidratación de los sólidos, para que se pueda reutilizar el líquido y disponer el material sedimentado, las características del lodo, como: el tamaño, la distribución del tamaño de las partículas, la forma, la carga superficial y el grado de hidratación de las partículas, determinan el método de tratamiento a ser utilizado. Entre los métodos conocidos para el condicionamiento de los residuos líquidos, se encuentra la oxidación con peróxido de hidrógeno, congelamiento-descongelamiento, aplicación de polímeros y tratamiento térmico. Los métodos más utilizados para la densificación son la gravedad, la flotación y el mecánico. En el método de densificación de lodo por gravedad, el lodo se queda en reposo

en un tanque, por un cierto tiempo, obteniendo concentraciones desde 2 hasta 8%, dependiendo de la utilización de un condicionante y de cal (Di Bernardo et al., 2002).

Una alternativa importante en las ETAs de ciclo completo es tratar los residuos líquidos procedentes de los decantadores y colector, mezclar y recircular el agua de lavado de los filtros, llevándola para el inicio de la ETA, observando la calidad microbiológica del agua. Dependiendo de la calidad microbiológica del agua bruta, puede ser necesaria una desinfección del agua recirculada (del lavado de los filtros) para mezclarla al agua de llegada. Todo este procedimiento se debe al interés en la clarificación del agua de lavado de los filtros, con el objetivo de reaprovechamiento, debido a la escasez de las fuentes (Di Bernardo et al., 2002).

Para recircular el agua, es imprescindible la existencia de un tanque de recepción de los residuos líquidos para permitir la ecualización y la regularización del flujo de retorno, a un volumen máximo equivalente al 10% del flujo de agua bruta (Di Bernardo et al., 2002).

La deshidratación del lodo, que puede ser natural o mecánica, permite reducir el porcentaje de agua en el lodo para minimizar el volumen a ser dispuesto; pudiendo aumentar la concentración de sólidos del lodo para valores entre 15 y 30%, dependiendo del método utilizado (Souza Filho, 1998; citado por Di Bernardo et al., 2002).

La deshidratación natural consiste en la disminución de la humedad del lodo por evaporación natural, por drenaje (gravedad) o por inducción. Es un método fácil de operar y requiere menos energía que los sistemas mecánicos. Su eficiencia se relaciona al tipo de lodo, a las condiciones climáticas, a los materiales utilizados en la construcción de los lechos de secado y al tipo de condicionante químico utilizado. Estos presentan las desventajas de necesitar de mayor área, de depender de las condiciones climáticas y de demandar un gran trabajo para la retirada del lodo seco (Di Bernardo et al., 2002).

Se pueden utilizar las lagunas de lodo y los lechos de secado de arena para realizar la deshidratación natural del lodo. Las lagunas son las más antiguas y se utilizan para el tratamiento de los residuos líquidos o de lodo; pudiendo ser utilizadas, también, para almacenar, adensar, deshidratar, secar o como receptora del residuo final (Di Bernardo et al., 2002).

Para realizar la deshidratación mecánica, se pueden utilizar filtros prensas, filtros a vacío, filtros prensas de estera y centrífugas. Para facilitar la retirada del agua, se puede utilizar un polímero y realizar la densificación del lodo, antes de la deshidratación mecánica (Di Bernardo et al., 2002).

Como primer paso para la deshidratación mecánica, se realizan el condicionamiento de los residuos líquidos y la densificación del lodo para que sea eficiente. El acondicionamiento y la densificación del lodo resultante de los lavados de filtros son muy importantes porque estos residuos presentan concentraciones de sólidos totales bajas, normalmente entre 100 y 500 mg/L (Di Bernardo et al., 2002). Las concentraciones de los sólidos totales debido a la clarificación y la densificación por gravedad de los residuos generados de la limpieza de decantadores y del lavado de los filtros están en torno a 1.000 y 3.000 mg/L, considerando una tasa de carga hidráulica superficial de cerca de 20 kg/m²día (Cornwell et al., 1987; citados por Di Bernardo et al., 2002).

Los residuos líquidos y los lodos pueden ser vertidos en lagunas, dispuestos en el suelo, en vertedero sanitario o incinerados. Lo más común es disponer los sólidos resultantes en vertederos sanitarios, después de la deshidratación mecánica o natural, con la concentración recomendable de 20% (Di Bernardo et al., 2002).

Según Cornwell et al. (1987), citados por Di Bernardo et al. (2002), los vertederos de residuos sólidos son anaerobios y producen ácidos volátiles. Por esta razón, las estaciones de tratamiento de agua que utilizan el sulfato de aluminio exigen cuidado especial con los lodos generados, pues puede ocurrir la disolución del aluminio y otros metales cuando el pH está entre 5,0 y 5,5. Estos residuos se consideran como residuos sólidos, de acuerdo con la NBR 10004, requiriendo tratamiento antes de la disposición para que no causen daños al medio ambiente (Di Bernardo et al., 2002).

Los Estados Unidos y algunos países de Europa vierten los residuos producidos en las ETAs en estaciones de tratamiento de aguas residuales, por medio de la red colectora de aguas residuales o por transporte en camión, evitando la implantación de sistemas de tratamiento de residuos en las ETAs. Con este procedimiento, la gestión de la disposición del lodo se transfiere a la estación de tratamiento de aguas residuales (AWWA & Kiwa, 1990; citados por Di Bernardo et al., 2002).

No se recomienda el almacenamiento del lodo por un largo periodo de tiempo, con el objetivo de aumentar su concentración, debido al favorecimiento de las condiciones anaeróbicas. Para cumplir con este requisito y aumentar la eficiencia y el control del sistema de tratamiento, es importante realizar la descarga del lodo de forma continua o semi-continua (Cornwell et al., 1987; citados por Di Bernardo et al., 2002).

Como el tratamiento de los residuos líquidos debe ser parte del sistema de tratamiento de agua, debe haber una compatibilización entre el sistema de tratamiento de agua y la disposición de los residuos, considerando la localización, las condiciones locales, la situación financiera (costes de implantación y de operación), la disponibilidad de área, la cantidad y la calidad de lodo producido, la calidad del agua bruta y la existencia de mano de obra calificada para operación y manutención (Di Bernardo et al., 2002).

Cada ETA debe realizar estudios sobre las alternativas viables para gestionar (tratar y disponer) los residuos generados, considerando la parte técnica, económica y de protección ambiental, pues no se puede utilizar una misma alternativa para todas las ETAs, debido a las diferentes características de los residuos de una ETA para otra (Di Bernardo et al., 2002).

7.11 – ANTECEDENTES

De acuerdo con Snyder et al. (2003), citado por Choi et al. (2005), existen muchos estudios disponibles sobre el acompañamiento de los disruptores endocrinos en cuerpos de agua, como los ríos, lagos y agua rechazada; pero existen pocos estudios que buscan evaluar sus destinos durante el tratamiento de agua. Algunos de estos estudios que visan la eliminación de los disruptores endocrinos, principalmente el nonilfenol y la estrona, usando el tratamiento convencional del agua, se presentan en este subtítulo. Sin embargo, en ausencia de trabajos que evalúen la eficiencia de eliminación de los disruptores endocrinos específicos, se presentan, también, algunos otros encontrados en la literatura.

Como ejemplo de trabajos que buscaron evaluar la eliminación de los disruptores endocrinos considerados, Kim et al. (2007) investigaron la eliminación de varios disruptores, entre ellos la estrona, durante el proceso de tratamiento de agua potable y también de agua residual, tanto en escala piloto como en escala real. Éstos colectaron muestras de los tres mayores ríos (*Han, Nakdong y Youngsan*) del sur de la Korea para determinar el grado de contaminación por micro contaminantes. Seleccionaron el mayor de ellos para el estudio, debido a su importancia en la utilización pública; y encontraron que los métodos de tratamiento convencional de agua potable fueron relativamente ineficientes para la eliminación de los contaminantes.

En otro trabajo, Kim et al. (2002), citado por Choi et al. (2005), también evaluaron la capacidad de eliminación de los disruptores endocrinos durante el tratamiento de agua. De acuerdo con sus investigaciones, los procesos convencionales de coagulación, floculación y sedimentación no fueron eficientes para la eliminación de los EDCs, pues eliminó menos de 3% de bisfenol-A y menos de 7% de nonilfenol.

Boyd et al. (2003), desarrollaron un método analítico para medir las concentraciones de varios productos farmacéuticos y productos de cuidados personales, entre ellos la estrona, en muestras de dos cuerpos de agua superficial, del efluente de una planta de tratamiento de agua residual y de las varias etapas de una planta de tratamiento de agua potable en Louisiana, USA; y de un agua superficial, de una planta de tratamiento de agua potable y de una planta piloto en Ontario, Canadá. La planta de tratamiento de agua potable que utiliza el tratamiento convencional, incluyendo la coagulación (aluminio y polímero polielectrólito catiónico), floculación y sedimentación, trabaja con un flujo máximo de 330.000 m³/día, utilizando el agua del río Misisipí. En esta planta, se hace la desinfección con cloración antes de la filtración, y la cloraminación antes de la distribución. La planta de tratamiento de agua potable que utiliza el río Detroit como fuente, trabaja con un flujo máximo de 227.000 m³/día y utiliza la ozonización, el tratamiento convencional (aluminio y Percol LT22 como coagulantes) y cloración antes de la distribución. No detectaron estrona en estas aguas, dando énfasis a los tratamientos para eliminar el naproxen en concentraciones iniciales desde 63 hasta 65 ng/L. Observaron que el naproxen no fue eliminado con el tratamiento convencional, incluso utilizando 2 mg/L de carbón activo en polvo (PAC) de las muestras del agua del río Misisipí.

Adams et al. (2002), citados por Boyd et al. (2003), tampoco obtuvieron eliminación significativa de naxopren, utilizando coagulación con sal de hierro o de aluminio, obteniendo desde 25 hasta 50% de eliminación de este antibiótico, utilizando 5 mg/L de PAC. Ternes et al. (2002), también coagularon el agua con cloruro de hierro y no obtuvieron la eliminación significativa de naxopren.

Fernandes y Bresaola Junior (2009), colectaron el agua de un pozo artesiano ubicado en un Gimnasio Multidisciplinar de la Unicamp (Universidad de Campinas), en Brasil, e hicieron la contaminación con 5 µg/L de 17α-Etinilestradiol, para evaluar la eficiencia del tratamiento físico-químico (coagulación, floculación, sedimentación y filtración), de la pre-oxidación con hipoclorito de sodio o dióxido de cloro; y de la adsorción en el PAC para eliminar dicho compuesto. Éstos realizaron los ensayos en escala de laboratorio, utilizando el equipo jar test. Los resultados obtenidos con respecto a la eficiencia del tratamiento utilizando 1 mg/L de PAC, variando la concentración del coagulante Al₂(SO₄)₃ (5 mg/L, 25 mg/L y 50 mg/L) y después, utilizando 5 mg/L de PAC, con la misma

variación del coagulante hecha anteriormente, mostraron que la mejor combinación para el tratamiento del agua fue la adición de 5 mg/L de PAC y 5,0 mg/L del coagulante, pudiendo eliminar 95,1% del 17 α -Ethinilestradiol.

Chang et al., (2004) evaluaron la eliminación de trazos de compuestos usando estrona (15 ng/L) como modelo. Realizaron ensayos en escala de laboratorio, utilizando el equipo jar test, variando las dosis del cloruro férrico y las condiciones de pH, encontrando que la coagulación no fue efectiva para eliminar la estrona. Observaron que, a pesar de una gran cantidad de flóculos formados durante los ensayos y de cerca de 28 a 50% de eliminación del TOC (carbono orgánico total), para dosis de cloruro férrico de 20 y de 50 mg/L, respectivamente, la estrona no fue satisfactoriamente eliminada. Observaron también que el pH influencia fuertemente la eliminación del TOC y no altera la eficiencia para eliminar la estrona.

Berryman et al. (2004) evaluaron la eficiencia del tratamiento del agua destinada al consumo humano objetivando eliminar los nonilfenoles etoxilados (NPEOs) y los nonilfenoles carboxílicos (NP1-2EC). Utilizaron muestras de agua de once plantas de tratamiento de agua, localizadas río abajo de plantas textiles o plantas de celulosa y papel. Las concentraciones encontradas en este estudio para NP1-17EO + NP1-2EC fueron de 6,7 μ g/L, con excepción de un sitio que presentó la media anual de 10,4 μ g/L y un máximo de 43,3 μ g/L. Otra excepción fue el río *Yamaska* y dos de sus tributarios, en Quebec, que presentaron la concentración igual a 106 μ g/L para la suma considerada. La eficiencia de eliminación de estos compuestos estuvo entre el 11% y 99%, donde las plantas con más cadenas de tratamientos y que presentaban ozonización, presentaron eficiencias variando desde 75% hasta 99%.

8.0 – AGUA POTABLE Y REGLAMENTACIONES

8.1 - INTRODUCCIÓN

Para que la población pueda ingerir o utilizar el agua potable para fines higiénicos, para beber, para cocinar etc., debe estar libre de microorganismos patógenos y de sustancias orgánicas o inorgánicas que perjudiquen la salud. Debido a esto, muchos países propusieron patrones y normas de calidad del agua que es distribuida al ser humano (Di Bernardo, 1993).

El agua natural posee muchos elementos y sustancias químicas disueltas, debido a la composición del suelo por donde fluye el agua. Pero, el crecimiento demográfico y las actividades económicas en la industria y en la agricultura pueden elevar la concentración de algunos productos, volviéndola impropia para el consumo humano (Di Bernardo, 1993; Richter y Azevedo Netto, 2003). La Tabla 8.1 presenta algunas de las impurezas más comunes que se encuentran en el agua.

Tabla 8.1 – Impurezas más comunes halladas en el agua, como se encuentran y sus principales efectos para el agua (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Impurezas Más Comunes Encontradas en el Agua		
Estado en que se Encuentran	Impurezas	Principales Efectos
En Suspensión	Algas y protozoarios	Pueden causar olor, color y turbidez
	Arena, limo y argila	Turbidez
	Residuos industriales y domésticos	Varios efectos
En Estado Coloidal	Bacterias y virus	Muchos son patogénicos; Algunas bacterias pueden perjudicar las instalaciones
	Sustancias de origen vegetal	Color, acidez y/o sabor
	Sílice y arcillas	Turbidez
Disueltas	Varias sustancias de origen mineral (principalmente sales de calcio y magnesio)	Los efectos dependen de su composición, de la concentración y de las reacciones químicas con otras sustancias.
	Compuestos orgánicos	
	Gases	

El agua es muy importante en la transmisión de enfermedades como amebiasis, cólera, disentería bacilar, fiebre tifoidea, fiebres paratifoideas, giardiasis y esquistosomiasis. Además de caries dentarias (falta de flúor), fluorosis (exceso de fluor), saturnismo (presencia de plomo) y metahemoglobinemia (contenido elevado de nitratos) (Di Bernardo, 1993). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004), el agua de mala calidad es responsable de aproximadamente el 80% de todas las enfermedades que se

manifiestan en los países en desarrollo. La Tabla 8.2 muestra las enfermedades de transmisión hídrica más comunes y sus respectivos agentes causantes. Además de esas enfermedades, existen aquellas que pueden ocurrir debido a la presencia de sustancias tóxicas o nocivas en el agua (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Tabla 8.2 – Enfermedades de transmisión hídrica más comunes, con sus respectivos agentes causantes (Richter y Azevedo Netto, 2003)

Enfermedades	Agentes Causantes
Fiebre tifoidea	<i>Salmonela tifoidea</i>
Fiebres paratifoideas	<i>Salmonelas paratifoideas</i>
Disentería bacilar	Bacilo disentérico
Disentería amebiana	<i>Entamoeba histolítica</i>
Cólera	Vibrión de la cólera
Diarrea	Enterovirus, <i>E. Coli</i>
Hepatitis infecciosa	Virus tipo A
Giardiasis	<i>Giardia lamblia</i>

La Tabla 8.3 presenta los tamaños relativos de algunos de los microorganismos más pequeños que pueden estar en el agua (AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Tabla 8.3 – Tamaños relativos de varias formas de microorganismos (Tchobanoglous y Schroeder, 1995; Brock y Brock, 1978; Tate y Arnold, 1990; Gelman y Wiliams, 1983; citados por AWWARF, LdE y WRC, 1998).

Microorganismos	Tamaño en Micras (µm)
Protozoarios ➤ <i>Giardia lamblia</i> ▪ Quiste ovoidal ➤ <i>Entamoeba histolytica</i> ▪ Quiste	5-15 x 10-20 6 x 10 15 x 25 10 x 15
Hongos, levaduras	1-10
Bacterias (<i>Salmonella</i> , <i>Shigella</i> , <i>Legionella</i> etc.) ➤ Esféricas (cocos) ➤ Forma bastonada (bacilos) ▪ <i>Escherichia coli</i> (heces humanas) ➤ Bastonadas curvadas (vibrios) ➤ Forma espiral (espirilla) ➤ Filamentosas	0,5-4 0,3-1,5 x 1-10 0,5 x 2,0 0,4-2 x 1,0-10 < 50 de longitud > 100 de longitud
Virus ➤ Hepatitis A	0,01-0,025
Proteínas ($10^4 - 10^6$ kdalton)	0,002-0,1
Encimas	0,002-0,005
Antibióticos, polipéptidos	0,0006-0,0012

Para que el agua pueda ser consumida por la población, debe estar de acuerdo con las condiciones de potabilidad expuestas en el Subtítulo 8.5. Si el agua no presenta características compatibles con los Patrones de Calidad del Agua, hace falta tratarla para obtener agua adecuada al consumo humano.

8.2 - AGUA

El agua pura es un líquido incoloro, inodoro, insípido y transparente (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al, 2002). Se compone de un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno. En su nivel más externo, el oxígeno posee seis electrones y el hidrógeno, uno. Los hidrógenos se unen al oxígeno por medio de un enlace covalente. La estructura del agua forma un ángulo de $104^{\circ}30'$, mostrado en la Figura 8.1 (Di Bernardo et al., 2002).

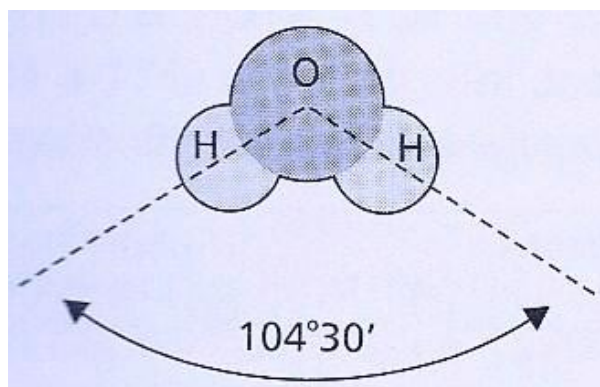


Figura 8.1 – Forma geométrica de la estructura de la molécula de agua (Di Bernardo et al., 2002).

La molécula de agua es polar, presentando un polo positivo constituido por los hidrógenos y uno negativo constituido por el oxígeno. Esa polaridad influye en las propiedades físicas del agua, como punto de fusión, punto de ebullición y la capacidad de disolver sólidos iónicos. La Figura 8.2 ilustra la polaridad del agua (Di Bernardo et al., 2002).

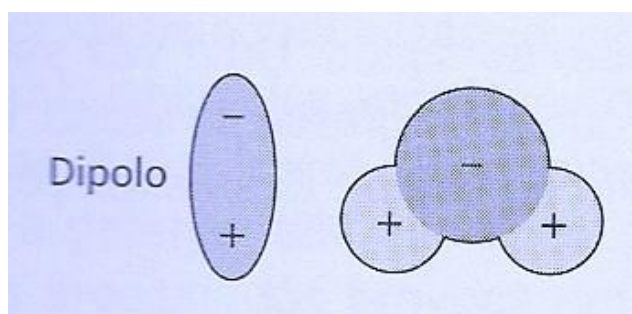


Figura 8.2 – Esquema indicando la polaridad del agua (Di Bernardo et al., 2002).

La Figura 8.3 muestra el hidrógeno de una molécula de agua ligándose al oxígeno de la otra, debido a la polaridad que provoca fuerzas atractivas entre las moléculas. La interacción atractiva entre los electrones no compartidos del átomo de oxígeno de una molécula de agua y un átomo de hidrógeno de la otra molécula de agua se denomina puente de hidrógeno. La estructura de la molécula de agua posee forma de un tetraedro, con el oxígeno en el centro, debido a la naturaleza de las uniones químicas. (Di Bernardo, 1993).

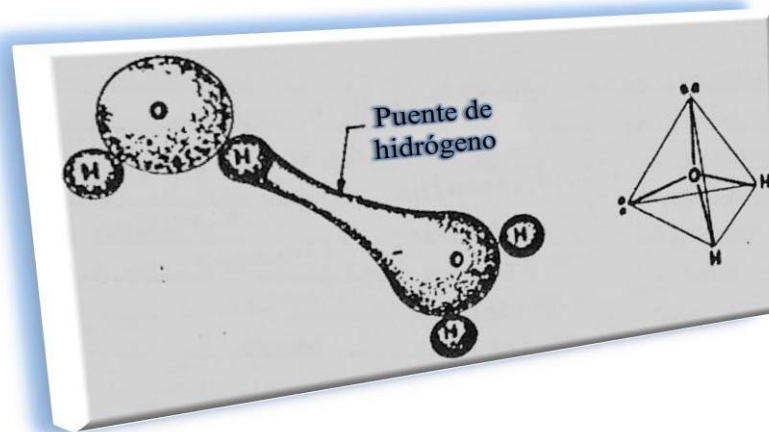


Figura 8.3 – Ligaciones de hidrógeno entre moléculas; arreglo tetraédrico de la estructura electrónica (Di Bernardo, 1993).

Ella posee, a la presión de 1 atm, una temperatura de fusión igual a 0 °C y de ebullición igual a 100 °C. Su masa específica máxima es de 1 g/cm³ a 4 °C, pudiendo disminuir hasta 0,92 g/cm³ en el estado sólido. Su calor específico es de 1 cal/g°C y masa molecular igual a 18 g (1 mol o 6,023 x 10²³ moléculas). Es un compuesto estable, que se descompone en sus elementos solamente por encima de 1.300 °C. Puede desprender el hidrógeno para reaccionar con los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs), formando una base; puede formar hidróxidos, reaccionando con algunos óxidos metálicos y puede formar ácidos, reaccionando con los no-metálicos (Di Bernardo et al., 2002).

Debido a que el agua es un óptimo solvente, siempre contiene varias impurezas, pudiendo encontrar en las aguas naturales, la mayoría de los 103 elementos químicos conocidos, de una forma o de otra (Richter y Azevedo Netto, 2003). Ella disuelve muchas sustancias sólidas, líquidas y gaseosas, principalmente compuestos iónicos. Algunos compuestos de carbono se pueden disolver en agua, como el azúcar, la urea y el alcohol, pero existen muchos otros que son insolubles en agua, como el petróleo, el benceno, las grasas y la goma (Di Bernardo et al., 2002).

El agua posee características físicas, químicas, biológicas y radioactivas presentadas en el Subtítulo 8.3.

8.3 – CARACTERÍSTICAS DEL AGUA

Lo que define la calidad del agua es su composición química, física y bacteriológica. Para el consumo humano, el agua debe estar libre de color, gusto, olor, de materia en suspensión visible, de algunas sustancias orgánicas o inorgánicas que puedan producir efectos fisiológicos perjudiciales y de algunos organismos capaces de provocar enfermedades (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.1 – Características físicas del agua

Las características físicas del agua que se presentan en los Subtítulos 8.3.1.1 hasta 8.3.1.6, respectivamente, son: turbidez; color aparente y color verdadero; sabor y olor; temperatura y conductividad.

8.3.1.1 – Turbidez

La turbidez es una característica del agua debida a la presencia de partículas en estado coloidal, suspendidas en el agua, con tamaño variando desde suspensiones groseras a los coloides; de materia orgánica e inorgánica; de plancton y otros organismos microscópicos (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 1993). La presencia de esas partículas provoca la dispersión y la absorción de la luz y deja el agua con una apariencia indeseable y potencialmente peligrosa. La turbidez puede tener también como causa la presencia de burbujas de aire muy pequeñas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Se puede determinar la turbidez utilizando un nefelómetro o turbidímetro. Este aparato mide la cantidad de luz dispersa a través de la muestra de agua, en una célula fotoeléctrica, a un ángulo de incidencia de la luz de 90°. La escala de medición se calibra con patrones conocidos, normalmente preparados con una solución de formazina. Este equipo permite medir valores tan bajos como 0,1 UNT, con una precisión de $\pm 10\%$. La unidad de medida es la Unidad Nefelométrica de Turbidez, UNT (o NTU, en inglés) (Richter y Azevedo Netto, 2003).

La desinfección del agua, principalmente la inactivación de virus, es más eficiente cuando la turbidez es menor. Dos muestras de agua pueden presentar la misma turbidez y gran diferencia en el número y tamaño de partículas. En este caso, la desinfección será más eficiente para la muestra con partículas menores. (Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002; Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.1.2 – Color aparente y color verdadero

El agua pura no posee color. Lo que confiere color al agua es la presencia de sustancias disueltas o en suspensión, variando con la cantidad y con la naturaleza del material presente. Normalmente, los ácidos húmicos y taninos, originados de la descomposición de vegetales, imparten color al agua y no representan riesgo para la salud. Pero, su presencia en el agua puede preocupar al consumidor. La materia orgánica combinada con el hierro produce un agua con color de elevada intensidad (Richter y Azevedo Netto, 2003).

El color aparente es cuando el agua presenta un color y una turbidez adicional, que puede ser eliminada por centrifugación. El color verdadero es cuando se mide después de eliminar la turbidez. Se puede eliminar fácilmente el color del agua utilizando la coagulación química. Cuando el color es muy elevado, se puede utilizar un proceso de oxidación química, utilizando cloro, ozono, permanganato de potasio o algún otro oxidante poderoso, como auxiliar o como proceso único (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002).

Para oxidar el color proveniente de la materia orgánica, no se debe usar cloro libre, pues los compuestos resultantes, como los clorofenoles y otros trihalometanos, se sospecha que pueden causar cáncer. Pero, se puede utilizar el cloro de manera que no produzcan trihalometanos, como por ejemplo: combinado con el amonio o en la forma de dióxido de cloro (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para medir el color de una muestra, se hace una comparación con una escala arbitraria de color o se utiliza la espectrofotometría (Richter y Azevedo Netto, 2003). El color se puede

medir en unidades Hazen (uH). Se obtiene una unidad Hazen disolviendo 1 mg de cloroplatinato de potasio y 0,5 mg de cloruro de cobalto en 1 litro de agua destilada con pH igual a 7 (Di Bernardo, 1993). Uno de los aparatos más utilizados para la medición del color es el Aquatester (Richter y Azevedo Netto, 2003).

En aguas naturales el color verdadero varía con el pH del agua. Cuanto mayor es el pH, más fuerte es el color (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002) y más fácil su eliminación ($\text{pH} < 6$) (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002).

8.3.1.3 – Sabor y olor

Las sensaciones de sabor y olor son subjetivas y, normalmente se consideran en conjunto, pues muchas veces la sensación de sabor proviene del olor (Richter y Azevedo Netto, 2003). Debido a subjetividad, estas características son de difícil evaluación (Di Bernardo, 1993; Di Bernardo et al., 2002).

Elas pueden tener como causa las impurezas disueltas, normalmente de naturaleza orgánica, como los gases, los fenoles, los clorofenoles, los residuos industriales y las excreciones de algunas especies de algas (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002; Di Bernardo, 1993). Las altas concentraciones de los sólidos totales pueden producir gusto sin olor (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Para eliminar las sustancias que causan sabor y olor, se puede utilizar la aeración, un oxidante, carbón activo o membranas (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002; Di Bernardo, 1993).

8.3.1.4 – Temperatura

Es muy importante conocer la temperatura del agua a ser tratada y los cambios previstos, porque la temperatura del agua puede influenciar algunas propiedades, como: la velocidad de las reacciones químicas; el aumento o la disminución de la sensación de sabor y olor; la solubilidad de los gases; las reacciones de hidrólisis del coagulante; el comportamiento de las unidades de mezcla rápida, de floculación, de decantación y de filtración; la eficiencia de la desinfección; y otras (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 1993; Di Bernardo et al., 2002).

8.3.1.5 – Conductividad

La conductividad eléctrica representa la medida de los iones en el agua y es aproximadamente proporcional a la cantidad de sales disueltas en el agua. Por esta razón, midiendo la conductividad eléctrica, se puede estimar la cantidad de sólidos totales disueltos (SDT) presentes en el agua (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo et al., 2002).

Así, la conductividad eléctrica (CD), expresa en Ohm.cm, o la conductancia específica (CE), expresa en $\mu\text{Mho/cm}$, permiten evaluar la cantidad de sólidos totales disueltos (SDT), resultando (Di Bernardo, 1993):

$$CE \times CD = 10^{-6} \quad [8.1]$$

Con el aumento del valor de SDT, la solubilidad de los precipitados de aluminio y hierro aumenta, influyendo en la cinética de la coagulación, la formación y la precipitación del carbonato de calcio, favoreciendo la corrosión. Debido a la presencia de sodio, sulfato, magnesio, cloruro, carbonatos y bicarbonatos, la fuerza iónica (FI) de la solución se relaciona a los SDT, pudiéndose considerar que para las aguas naturales (Di Bernardo, 1993):

$$FI = 1,7 \times 10^{-5} \times CE \quad [8.2]$$

donde:

FI = Fuerza iónica (mol); y
CE = Conductividad eléctrica (μMho/cm).

$$CE = 2 \times SDT \quad [8.3]$$

(para SDT < 1000 mg/L)

y

$$CE = 1,1 \times SDT \quad [8.4]$$

(para STD > 1000 mg/L)

donde:

SDT = Contenido de sólidos totales disueltos (mg/L); y
CE = Conductividad eléctrica (μMho/cm).

8.3.2 – Características químicas del agua

Las características químicas de las aguas son muy importantes, tanto del punto de vista sanitario como económico, porque permiten evaluar el grado de contaminación de una fuente de agua (analizando parámetros como oxígeno disuelto o consumido, nitritos, nitratos y cloruros), pueden exigir tratamientos específicos o inviabilizar el uso de ciertas tecnologías de tratamiento y permiten detectar la presencia de sustancias tóxicas en el agua (Di Bernardo et al., 2002; Richter y Azevedo Netto, 2003).

Se puede determinar las características químicas por medio de análisis, utilizando métodos adecuados y normalizados (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Las características químicas del agua que se presentan en los Subtítulos 8.3.2.1 y 8.3.2.6 son: características orgánicas y inorgánicas, respectivamente.

8.3.2.1 – Características orgánicas

Los compuestos orgánicos pueden llegar al agua de tres fuentes principales: de la rotura de moléculas de sustancias orgánicas naturales (sustancias húmicas, microorganismos con sus metabolitos y hidrocarbonatos aromáticos); de actividades antropogénicas; y de reacciones que ocurren en los tratamientos del agua (formación de THM y de halo-acetonitrilos (tricloruro-acetonitrila) (Di Bernardo, 1993).

Es imposible enumerar todos los compuestos orgánicos que pueden estar en el agua, debido a la intensa actividad industrial. Se estima que, en Brasil, existen más de 300 principios activos de plaguicidas y más de 4.000 productos comerciales. Los diversos compuestos orgánicos pueden causar daños que pueden significar desde pequeñas irritaciones en los ojos y nariz hasta problemas cancerígenos, depresión, problemas cardíacos, daños cerebrales, neuritis periférica, retraso en la acción neurotóxica, atrofia testicular, esterilidad masculina, cistitis hemorrágica, diabetes transitorias, hipertemia, teratogénesis, mutagénesis, disminución de las defensas orgánicas, alteraciones de la piel, alteraciones en el número de cromosomas, daños a órganos como riñones, hígado y pulmones (Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

Algunas características orgánicas del agua que se presentan en los Subtítulos 8.3.2.1.1 hasta 8.3.2.1.8, respectivamente, son: carbono orgánico total, oxígeno disuelto, demanda de oxígeno, compuestos orgánicos volátiles (COV), plaguicidas, compuestos orgánicos (subproductos de la desinfección), fenoles y detergentes y otros compuestos orgánicos sintéticos.

8.3.2.1.1 – Carbono orgánico total

La medida del carbono orgánico total (COT) da una idea de la composición orgánica global en el agua, posibilitando comparar fuentes distintas de abastecimiento, identificar fuentes de contaminación e indicar la necesidad de análisis específicos (Di Bernardo, 1993).

Es recomendable verificar si existen compuestos organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretrinas y piretroides en el agua, cuando el contenido de COT es mayor que 5 mg/L y el color verdadero es menor que 20 uH (Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

8.3.2.1.2 – Oxígeno disuelto

El oxígeno es poco soluble en agua. Por eso, el agua puede contener solamente 9,1 mg/L de oxígeno a 20°C. El tipo y la cantidad de materia orgánica inestables presentes en el agua determinan el contenido de oxígeno en las aguas superficiales. Cuando estas aguas están limpias, ellas se quedan saturadas de oxígeno disuelto; pero, como la contaminación del agua consume el oxígeno presente, este puede ser rápidamente consumido por la demanda de oxígeno de aguas residuales domésticas e industriales (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

8.3.2.1.3 – Demanda de oxígeno

Como la mayoría de los compuestos orgánicos son inestables, se pueden oxidar química o biológicamente, formando compuestos más estables como el CO₂, NO₃⁻ y H₂. De esta forma, la materia orgánica posee una determinada necesidad de oxígeno, denominada demanda, que puede ser: demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). La DQO determina la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la carga de contaminación de las aguas residuales domésticas o industriales, transformándola en dióxido de carbono y agua. Así se puede evaluar la dimensión de esta carga de

contaminación. La DBO mide la cantidad de oxígeno necesaria para el metabolismo de las bacterias aerobias al destruir la materia orgánica (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.1.4 – Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son compuestos orgánicos que se convierten fácilmente en vapores o gases. Además del carbono, ellos pueden contener hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, cloro, bromo, azufre o flúor. Pueden liberar COV entre otros los disolventes, pinturas, quemando combustibles, como la madera, la gasolina, el gas natural o el carbón. Algunas sustancias orgánicas pueden causar problemas de salud pública, como las que se siguen (Di Bernardo, 1993):

- Benceno: ligeramente soluble en agua. Causa cáncer (tumores y leucemia) y altera el número de cromosomas.
- Cloruro de vinilo: ligeramente soluble en agua. Utilizado en aerosoles y en la producción de resinas de PVC. Causa cáncer, puede causar daños cerebrales, alteraciones en la piel y síndrome de Raynaud.
- 1,2-Dicloroetano: poco soluble en agua. Usado en la fabricación de cloruro de vinilo, detergentes, insecticidas etc. Causa problemas renales y hepáticos, e irritaciones en los ojos y en la nariz.
- 1,1-Dicloroetileno: usado en la síntesis de polímeros para recubrimiento interno de envases de comida. Ha causado mutagénesis en muchos animales.
- 1,2-Dicloroetileno: usado como solvente en la industria química.
- Diclorometano: constituyentes de removedores de tintas, de insecticidas, de solventes, de sustancias de extintores de incendio etc.
- Monoclorobenceno: solvente usado en la producción de pesticidas y colorantes. Causa envenenamiento de la sangre y perjudica el pulmón, el hígado y los riñones.
- Paradiclorobenceno: utilizado en la fabricación de desodorantes. Es un posible causante de cáncer en el ser humano y parece causar lesiones en el hígado y en los riñones.
- Tetracloroetileno: es insoluble en agua. Utilizado como solvente, como agente de transferencia de calor etc. sus efectos cancerígenos en el ser humano se encuentran bajo investigación.
- Tetracloruro de carbono: utilizado en la fabricación de clorofluorometano, en solventes, en sustancias de extintores de incendio etc. Existe la probabilidad de que esté causando cáncer en el ser humano.
- Triclorobenceno: es insoluble en agua. Utilizado como solvente, medio de transferencia de calor, tintura de poliéster, fluido dieléctrico etc. no hay evidencias de ser causante de cáncer o mutagénesis en el ser humano.
- 1,1,1-Tricloroetano: Muy utilizado como producto de limpieza y desengrasante en la industria. Puede causar daños hepáticos y depresión en el ser humano.
- Tricloroetileno: utilizado como solvente, desengrasante de metales, en la producción de gaseosas etc. Puede causar problemas cardíacos.

8.3.2.1.5 – Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias químicas orgánicas sintéticas, muy tóxicas, usadas para matar, repeler o controlar plagas, insectos y hierbas dañinas perjudiciales a la economía

agrícola. Se clasifican de acuerdo con su actividad biológica, en: insecticidas, herbicidas, algicidas y fungicidas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Los insecticidas utilizados en la agricultura y en ambientes domésticos y públicos son los principales agentes de intoxicación. Ellos se clasifican en: organoclorados; organofosforados, carbamatos y piretrinas naturales y sintéticas. Los organoclorados son los más persistentes en el medio ambiente (Di Bernardo, 1993).

8.3.2.1.6 – Compuestos orgánicos (subproductos de la desinfección)

Los compuestos orgánicos (subproductos de la desinfección) se forman cuando se hace la desinfección con cloro libre. Son ejemplos de ellos (Di Bernardo, 1993):

- Clorofenoles: incluyen los monoclorofenoles (2-clorofenol y o-clorofenol), diclorofenoles y triclorofenoles. Se utilizan en la síntesis de compuestos orgánicos, de bactericidas, de fungicidas, y en la preservación de la madera. En presencia de compuestos fenólicos, puede reaccionar con el cloro libre en la pre-cloración. Hay indicaciones de desarrollaren leucemia y linfomas en animales de laboratorio.
- Haloacetaldeídos: incluyen los subproductos, como: el cloroacetaldeído, el dicloroacetaldeído y el tricloroacetaldeído. Son solubles en agua. Pueden causar mutagénesis, problemas relacionados a la actividad enzimática del hígado etc.
- Halocetonas: incluyen el 1,1,1-tricloroacetona, el 1,1,3,3-tetracloroacetona y el hexacloroacetona. Pueden causar mutagénesis.
- Haloacetónitrilos: incluyen el bromocloroacetónitrilo, el cloroacetónitrilo, el dibromoacetónitrilo, el dicloroacetónitrilo y el tricloroacetónitrilo. Se utilizan como insecticidas y fungicidas. Pueden causar cáncer y mutagénesis en animales de laboratorio.
- Haloácidos: incluyen el ácido dicloroacético-DCA y el ácido tricloroacético-TCA. Han sido encontrados en agua tratada. Pueden causar efectos adversos en los sistemas reproductivo, neurológico, sanguíneo y ocular.
- Trihalometanos: incluyen el bromoformo, el dibromoclorometano, el diclorobromometano y el triclorometano (cloroformo). No se han encontrado los de iodo en las aguas cloradas.

8.3.2.1.7 – Fenoles y detergentes

Los fenoles y los detergentes se encuentran cada vez más en el agua, como resultado del progreso industrial. El fenol es tóxico y es inconveniente para aguas tratadas con cloro, pues ambos reaccionan, provocando gusto y olor desagradables en el agua (Richter y Azevedo Netto, 2003).

En cuanto a los detergentes, más de 75% de ellos son compuestos sulfonados de alquilabenceno (ABS), que son difíciles de biodegradar. Debido a eso, su acción perdura por mucho tiempo, pudiendo formar espuma, cuando el agua se agita. En mayores concentraciones, pueden tener consecuencias fisiológicas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.1.8 – Otros compuestos orgánicos sintéticos

Hay muchos compuestos orgánicos, con sus debidos subproductos, usados o producidos en las industrias, que pueden llegar a los cuerpos de agua, tales como (Di Bernardo, 1993):

- Bifenilos policlorados (PCBs): es acumulativo. Perjudica varios órganos del ser humano. La USEPA los consideran como probables causantes de cáncer en el ser humano.
- Compuestos hidrocarbónicos polinucleares (PAHs): causan cáncer en animales de laboratorio.
- Tolueno – metil benceno: usado como solvente de resinas, tintas, aceites etc. No hay evidencias de causar cáncer en el ser humano.
- Xileno: es poco soluble en agua. Utilizado como solvente y en la síntesis de muchos compuestos químicos orgánicos. No hay evidencias de causar cáncer en animales de laboratorio y en el hombre.

8.3.2.2 – Características inorgánicas

Algunos elementos químicos inorgánicos son esenciales al metabolismo del hombre. Otros pueden causar enfermedades. Además de eso, algunas características inorgánicas de las aguas interfieren en el proceso de tratamiento de aguas (Di Bernardo et al., 2002). Debido a la importancia, las características inorgánicas del agua que se presentan en los Subtítulos 8.3.2.2.1 hasta 8.3.2.2.7, respectivamente, son: pH; alcalinidad y acidez; dureza; cloruros y sulfatos; nitratos y nitritos; hierro y manganeso; y sustancias tóxicas.

8.3.2.2.1 – pH

El término pH se usa para expresar la intensidad de la acidez o de la alcalinidad de una solución y representa la concentración de ion hidrógeno. Se define como el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno, pues la disociación del agua en cationes y aniones es pequeña, donde un litro de agua pura contiene 1/10.000.000, o 10^{-7} , moléculas grama de iones de hidrógeno. Así (Richter y Azevedo Netto, 2003):

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad [8.5]$$

Para el agua neutra,

$$pH = -\log_{10}[10^{-7}] = -(-7) \log_{10} = 7 \quad [8.6]$$

Cuanto menor el pH, más ácida es la solución, y cuanto mayor el pH, más alcalina es la solución (Richter y Azevedo Netto, 2003). Aguas con pH ácido tienden a ser corrosivas a ciertos metales y paredes de hormigón y con pH básico tienden a formar incrustaciones. Es un parámetro importante en la coagulación, filtración, desinfección y control de corrosión (Di Bernardo et al., 2002).

Se puede medir el pH utilizando los pH metros (potenciómetros), que son instrumentos precisos con electrodos de vidrio. Ellos no sufren interferencias del color, de la turbidez y de una extensa variedad de iones presentes en el agua. Su calibración se hace utilizando soluciones con pH conocido, generalmente 4, 7 e 9 (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.2.2 – Alcalinidad y acidez

La alcalinidad es la capacidad del agua para neutralizar ácidos; y la acidez, para neutralizar bases. Estas características se basan en el sistema del ácido carbónico (H_2CO_3), que es un ácido diprótico débil y que posee tres puntos de equivalencia (Di Bernardo, 1993). En función del pH, se puede encontrar los siguientes tipos de alcalinidad (Di Bernardo, 1993; Richter y Azevedo Netto, 2003):

- pH = 12,3 - 9,4: alcalinidad debida a hidróxidos y carbonatos;
- pH = 9,4 - 8,3: alcalinidad debida a carbonatos y bicarbonatos;
- pH = 8,3 - 4,6: alcalinidad debida solamente a bicarbonatos; y
- pH = 4,6 - 3,0: ácidos minerales.

Se puede medir la alcalinidad haciendo una titulación con ácido normalizado, utilizando indicadores, como la fenolftaleína y el naranja de metilo. La fenolftaleína posee color rosa para $\text{pH} \geq 8,3$. Para neutralizar los hidróxidos y carbonatos, se mide el consumo de ácido hasta el viraje de la fenolftaleína. Continuando el procedimiento, se añade naranja de metilo y se hace la titulación con ácido hasta que el pH llega a aproximadamente 4,6. En este punto, el indicador cambia del color amarillo a naranja o rojo, significando alcalinidad debido a carbonatos y bicarbonatos, obteniendo el valor de la alcalinidad calculando la cantidad de ácido normalizado consumido en este intervalo de pH. Se puede calcular la alcalinidad total con base al volumen de ácido total consumido (Di Bernardo, 1993).

La alcalinidad y la acidez se expresan en términos de carbonato de calcio (1 mol de CaCO_3 es igual a 100 g) (Di Bernardo, 1993) y la acidez se mide neutralizando el CO_2 libre con un hidróxido, usando la fenolftaleína como indicador (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 1993).

8.3.2.2.3 – Dureza

Las aguas terrestres pueden contener una cantidad variable de sal, dependiendo de los terrenos que han atravesado. Las sales más comunes son: bicarbonatos de sodio, calcio, cloruros, hierro, magnesio, nitratos, potasio y sulfatos (Di Bernardo et al., 2002). Las aguas se denominan duras cuando poseen determinadas cantidades de sales de calcio y de magnesio. Esas sales reaccionan (precipitan) con los jabones y detergentes y no forman espumas. Estas precipitaciones pueden reducir el tiempo de vida de los electrodomésticos (ducha, lavadora de platos, lavadora de ropas y otros) y causar incrustaciones en sistemas de agua caliente, pudiendo causar grandes problemas en calentadores en general (Di Bernardo et al., 2002).

Se puede definir la dureza como la suma de cationes polivalentes presentes en el agua. Normalmente se expresa en términos de una cantidad equivalente de CaCO_3 , donde los más comunes, son: los cationes de calcio (Ca^{+2}) y magnesio (Mg^{+2}) (casi siempre asociados al ion sulfato y bicarbonato), los de estroncio (Sr^{+2}), asociado al cloruro, los de hierro (Fe^{+2}), asociado al nitrato, y del manganeso (Mn^{+2}), asociado al nitrato (Di Bernardo, 1993). En la mayoría de los casos, la dureza ocurre debido a la asociación del calcio con el bicarbonato, formando la dureza temporal, debido a la transformación del bicarbonato en carbonato (poco soluble) por calentamiento o elevación del pH. La dureza

permanente ocurre debido a la asociación de cationes a otros aniones (Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

La dureza total se expresa en relación al contenido de carbonato de calcio. Así, las aguas pueden clasificarse en (Di Bernardo, 1993; Richter y Azevedo Netto, 2003):

Blandas	Dureza ≤ 50 mg/L en CaCO_3
Dureza moderada	Dureza entre 50 a 150 mg/L en CaCO_3
Duras	Dureza entre 150 a 300 mg/L en CaCO_3
Muy duras	Dureza ≥ 300 mg/L en CaCO_3 .

No hay evidencias de que el consumo de agua dura cause problemas de salud pública en la población (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.2.4 – Cloruros y sulfatos

Además de los bicarbonatos, los sólidos totales disueltos se caracterizan por la presencia de las sales disueltas, como los cloruros y los sulfatos, y otros en menor cantidad. La presencia de cloruros puede dar sabor salino a las aguas, interferir en la coagulación en cantidades elevadas, indicar alguna forma de contaminación y en gran concentración puede perjudicar las personas con problemas cardíacos o renales. Altos contenidos de sulfatos pueden causar problemas relacionados a la dureza del agua y efectos laxativos más acentuados que otras sales. El ion sulfato también puede ser un indicador de contaminación de una de las fases de descomposición de la materia orgánica en el ciclo del azufre y dependiendo de su concentración, puede promover la dureza permanente cuando va asociado a los iones de calcio y de magnesio. Los contenidos máximos de cloruros y sulfatos permitidos en las aguas destinadas al consumo humano es 250 mg/L (Di Bernardo, 1993; Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

Las aguas se tornan inadecuadas al consumo humano cuando presentan cantidades excesivas de sustancias disueltas en las aguas. La recomendación es que el contenido de sólidos totales disueltos sea menor que 500 mg/L, con un límite máximo aceptable de 1.000 mg/L (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.2.5 – Nitratos y nitritos

A pesar de que el nitrógeno es un elemento importante en el ciclo biológico, su cantidad en el agua puede indicar una contaminación reciente o remota. Se puede presentar en distintas formas, como: orgánico, amoniacal, nitritos y nitratos. Es posible evaluar el grado y la distancia de una contaminación del agua, analizando la concentración y la forma del compuesto nitrogenado presente. Por ejemplo, aguas contaminadas debido a descargas de aguas residuales próximas presentan predominancias de nitrógeno orgánico y amoniacal. Aguas con contaminación remota presentan concentraciones de nitritos y, predominantemente, de nitratos, porque los nitratos son el producto final de oxidación del nitrógeno (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 1993).

Cuando se utiliza el cloro, como desinfectante, la presencia de compuestos amoniacales de origen orgánico puede formar cloraminas orgánicas, reduciendo el poder de desinfección (Di Bernardo, 1993). Independiente de su origen (que también puede ser mineral), las

concentraciones superiores a 50 mg/L de nitratos, causan la cianosis o metahemoglobinemia (condición mórbida asociada a la decoloración de la piel, en consecuencia de alteraciones en la sangre) en niños pequeños y la probable formación de nitrosaminas cancerígenas (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.2.2.6 – Hierro y manganeso

Normalmente el hierro soluble está asociado a bicarbonatos y cloruros en agua (Di Bernardo, 1993). Cuando va asociado al manganeso, confiere al agua una coloración amarillada con turbidez y un sabor amargo astringente, debido a la precipitación del hierro cuando es oxidado. Se puede eliminar el hierro del agua con mucha facilidad, utilizando un tratamiento apropiado, generalmente oxidación y filtración. El manganeso es menos común, pero su coloración característica es marrón (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

Las sales férricas y ferrosas asociadas a los cloruros son muy solubles en agua. Las sales ferrosas se oxidan con facilidad en las aguas superficiales, formando hidróxidos férricos insolubles. Estos hidróxidos férricos se flocculan, se decantan o se adsorben en las superficies, siendo la razón de encontrar concentraciones pequeñas de sales de hierro en aguas superficiales bien aireadas (Richter y Azevedo Netto, 2003; Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002).

A pesar de que la presencia del hierro y del manganeso no causan problemas de salud en el ser humano, puede causar muchos problemas, cuando es oxidado, pues puede formar precipitados, causando manchas en ropas y sanitarios y favoreciendo el crecimiento de la bacteria *Chrenotrix*. El manganeso es más difícil de eliminar del agua, pues forma el precipitado (MnO_2) para valores de pH mayores que 8 (Di Bernardo, 1993).

8.3.2.2.7 – Sustancias tóxicas

Algunas sustancias son tóxicas y pueden estar presentes en el agua, perjudicando la salud humana. Como ejemplo de estas sustancias se encuentra: el arsénico; el cobre; el cromo hexavalente; los cromatos y bicromatos de sodio, potasio y de amonio; plombo; selenio (Richter y Azevedo Netto, 2003).

El arsénico se considera tóxico para el hombre, utilizándose agua con más de 0,2 µg/L, por tiempo prolongado, pudiendo causar efectos tóxicos después de 2 años. Las sales de cromo hexavalente causan irritaciones, pero aún no se ha determinado la concentración máxima no perjudicial al organismo humano. Se sospecha que el cobre causa hemocromatosis. El plombo es acumulativo y puede causar envenenamiento (saturnismo). Y el selenio es tóxico para el hombre, a pesar de que se desconocen sus síntomas, creyendo que su efecto se asemeja al del arsénico (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.3 – Características biológicas del agua

Las características biológicas del agua son debidas a la presencia de los organismos vivos. Algunos de estos organismos son patógenos, como ciertas bacterias, virus y protozoarios, que pueden perjudicar la salud e incluso ser la causa de epidemias (Richter y Azevedo Netto, 2003). Otros organismos, como algunas algas, pueden conferir sabor y olor

desagradables el agua, provocar problemas en filtros y en otras partes del sistema de abastecimiento (Richter y Azevedo Netto, 2003).

Se puede determinar las características biológicas de las aguas realizando pruebas bacteriológicas (investigación del número de coliformes) e hidrobiológicas (identificación y cuantificación de las especies de organismos presentes en el agua) (Di Bernardo et al., 2002; Richter y Azevedo Netto, 2003).

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004), se puede definir:

“1) Coliformes totales (bacterias del grupo coliforme): bacilos gram-negativos, aerobios o anaerobios facultativos, no formadores de esporas, oxidasa-negativos, capaces de desarrollarse en la presencia de sales biliares o agentes tensioactivos, que fermentan la lactosa con producción de ácido, gas y aldeído a $35,0 \pm 0,5$ °C en 24 – 48 horas, y que pueden presentar actividad de la enzima β -galactosidasa. La mayoría de las bacterias del grupo coliforme pertenece a los géneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* y *Enterobacter*, aunque varios otros géneros y especies pertenezcan al grupo.

2) Coliformes termotolerantes: subgrupo de las bacterias del grupo coliforme que fermentan a lactosa a $44,5 \pm 0,2$ °C en 24 horas; el principal representante es la *Escherichia coli*, de origen exclusivamente fecal.

3) *Escherichia coli*: bacteria del grupo coliforme que fermenta la lactosa y manitol, con producción de ácido y gas a $44,5 \pm 0,2$ °C en 24 horas, produce indol a partir del triptófano, oxidasa negativa, no hidroliza la urea y presenta actividad de las enzimas β -galactosidasa y β -glucuronidasa, siendo considerada el indicador más específico de contaminación fecal reciente y de eventual presencia de organismos patogénicos.

4) Recuento de bacterias heterotróficas: determinación de la densidad de bacterias que son capaces de producir unidades formadoras de colonias (UFC), en la presencia de compuestos orgánicos contenidos en medio de cultivo apropiado, bajo condiciones preestablecidas de incubación ($35,0 \pm 0,5$ °C por 48 horas).

5) Cianobacterias: microorganismos procariotas autotróficos, también denominados cianofíceas (algas azules), capaces de ocurrir en cualquier fuente superficial, especialmente en aquellos con elevados niveles de nutrientes (nitrógeno y fósforo), pudiendo producir toxinas con efectos adversos a la salud.

6) Cianotoxinas: toxinas producidas por cianobacterias que presentan efectos adversos a la salud por ingestión oral, incluyendo: i) microcistinas: hepatotoxinas heptapeptídicas cíclicas producidas por cianobacterias, con efecto potente de inhibición de proteínas fosfatasas de los tipos 1 y 2A y promotoras de tumores; ii) cilindroespermopsina: alcaloide guanidino cíclico producido por cianobacterias, inhibidor de síntesis proteica, predominantemente hepatotóxico, presentando también efectos citotóxicos en los riñones, bazo, corazón y otros órganos; iii) saxitoxinas: grupo de alcaloides carbamatos neurotóxicos producidos por cianobacterias, no sulfatados (saxitoxinas) o sulfatados (goniautoxinas y C-toxinas), y derivados decarbamil, presentando efectos de inhibición de la conducción nerviosa por bloqueo de los canales de sodio”.

Los coliformes son bacterias que están presentes en los intestinos de los animales superiores. Su presencia indica una probable contaminación del agua por aguas residuales domésticas (Richter y Azevedo Netto, 2003). Hay una determinada correlación entre los organismos patogénicos y el número de coliformes, pues existe una probabilidad de que, cuanto mayor el número de coliformes, mayor el número de organismos patogénicos (Di Bernardo, 2000^a; citado por Di Bernardo et al., 2002). Existe también otra correlación, que es: cuanto menor la turbidez del agua filtrada, menor es el número de coliformes presentes (Di Bernardo, 1993).

El número de coliformes se expresa por el número más probable (NMP), que corresponde a cantidad más probable de coliformes presentes en 100 mL de agua de la muestra (Richter y Azevedo Netto, 2003).

8.3.4 – Características radiológicas o radioactivas del agua

Las aguas pueden presentar contaminación con sustancias radioactivas provenientes de laboratorios de investigación, de hospitales y de industrias. Otra fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas son las rocas y minerales (Di Bernardo et al., 2002).

Existen tres formas de liberación de la radioactividad: radiación alfa, radiación beta y radiación gama. Cuando está presente en el agua para consumo humano, la radiación alfa es la que más causa daños al ser humano, si es ingerida. La unidad de la radioactividad es el Curie (Ci), que equivale a $3,7 \times 10^{10}$ desintegraciones por segundo ($1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^7 \text{ Bq}$). El bequerel – Bq es la actividad de un material radioactivo que produce una desintegración nuclear por segundo. Los isotopos que más aparecen en la aguas de abastecimiento son: radio 226, radio 228, radonio 222 y uranio 238. Otros también han sido detectados, como: polonio 210, plomo 210 y torio 232. Ellos pueden causar cáncer, efectos mutagénicos, somáticos y teratogenicos (Di Bernardo, 1993).

8.4 – AGUA POTABLE

La Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 y el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, relativos a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, entienden que el agua potable son todas las aguas (en su estado original o después del tratamiento) utilizadas para beber, cocinar, preparar alimentos u otros usos domésticos, independientemente de su origen y de la manera que se suministren (red de distribución, cisterna, envasada en botellas u otros recipientes).

Para la OMS (2006), el agua potable es el agua “adecuada para todos los usos domésticos habituales, incluida la higiene personal”, no ocasionando riesgos significativos para la salud. Para la Portaria MS nº 518 (2004), el “agua potable es el agua para el consumo humano cuyos parámetros microbiológicos, físicos, químicos y radioactivos atienden al patrón de potabilidad y no ofrezca riesgos a la salud”.

Delante de estas definiciones, el agua potable debe seguir algunos patrones de calidad, impuestos por las reglamentaciones correspondientes, conforme lo expuesto en el Subtítulo 8.5.

8.5 – PATRONES DE POTABILIZACIÓN DEL AGUA Y REGLAMENTACIONES

8.5.1 – Introducción

Los patrones de potabilidad son las normas de calidad para las aguas de abastecimiento. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (2006), la principal finalidad de las “Guías para la Calidad del Agua Potable” es proteger la salud pública. En ámbito nacional, el gobierno Federal Brasileño ha reglamentado este tema a través del Decreto 79.367, de 09/03/1977 y Portaria 56 BSB, de 13/03/1977 (Richter y Azevedo Netto, 2003). Con base en el Decreto 79.367, el Ministro de Estado de la Salud, ha aprobado la Norma de Calidad del Agua para Consumo Humano, que establece los procedimientos y responsabilidades relativos al control y vigilancia de la calidad del agua para consumo humano y su patrón de potabilidad, a través de la Portaria nº 518, de 25 de marzo de 2004.

En la Unión Europea, la Directiva 98/83/CE, del Consejo de 3 de noviembre de 1998, se refiere a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano y tiene por objetivo “proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas destinadas al consumo humano garantizando su salubridad y limpieza”. Esta Directiva exige la elaboración de un nuevo texto que incorpore las nuevas especificaciones técnicas y científicas para establecer las medidas sanitarias y de control necesarias para proteger la salud de los consumidores de agua potable. Así, se han elaborado el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

La Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. El objetivo de esta Directiva es mantener y mejorar el medio acuático de la comunidad.

Las normas de calidad del agua, de acuerdo con la OMS, con la Directiva 98/83/CE, con la Portaria MS nº 518 y con el Real Decreto 140/2003 se muestran en el Subtítulo 8.5.2.

8.5.2 – Normas de calidad del agua

De acuerdo con la Portaria MS nº 518, de 2004, el agua potable debe estar en conformidad con la norma de calidad para el consumo humano mostrado en las Tablas 8.4 y 8.5, referente a los límites microbiológicos de potabilidad y al patrón de turbidez, respectivamente, y en la Tabla 8.6 referente a los límites de potabilidad para sustancias químicas que representan riesgo para la salud, límites de radioactividad y límites de aceptación para el consumo humano. Esta Tabla 8.6 aún hace referencia a los límites de calidad del agua para el consumo humano recomendados por la OMS (2004), por la Directiva 98/83/CE y por el Real Decreto 140/2003.

De acuerdo con la Portaria MS nº 518 (2004), se debe realizar el recuento de bacterias heterotróficas en 20% de las muestras mensuales para análisis de coliformes totales en los sistemas de distribución. Si se excede de 500 unidades formadoras de colonias (UFC) por ml, debe ser realizada otra toma y si se constata irregularidad, otras providencias razonables. Se recomienda, como complemento, la inclusión de investigación de organismos patógenos, con el objetivo de alcanzar un patrón de ausencia de enterovirus,

quistes de *Giardia* spp., o quistes de *Cryptosporidium* sp. y otros. (Di Bernardo et al., 2002).

Tabla 8.4 – Límites microbiológicos de potabilidad del agua para consumo humano (Portaría MS n° 518, 2004).

Parámetro		VMP ⁽¹⁾
Agua para consumo humano ⁽²⁾	<i>Escherichia coli</i> o coliformes termotolerantes	Ausencia en 100 ml
Agua en la salida del tratamiento	Coliformes totales	Ausencia en 100 ml
Agua tratada en el sistema de distribución (Depósito y red)	<i>Escherichia coli</i> o coliformes termotolerantes	Ausencia en 100 ml
	Coliformes totales	Sistemas que analizan 40 o más muestras por mes: ausencia en 100 ml en 95% de las muestras examinadas en el mes.
		Sistemas que analizan menos de 40 muestras por mes: solamente una muestra podrá presentar mensualmente resultado positivo en 100 ml.

(1) Valor máximo permitido; (2) Agua para consumo humano en toda y cualquier situación, incluyendo fuentes individuales como pozos, minas, nacientes y otras.

Tabla 8.5 – Límites de turbidez para agua post-filtración o pre-desinfección (Portaría MS n° 518, 2004).

Tratamiento del Agua	VMP ⁽¹⁾
Desinfección (agua subterránea)	1,0 UT ⁽²⁾ en 95% de las muestras
Filtración rápida (tratamiento completo o filtración directa)	1,0 UT ⁽²⁾
Filtración lenta	2,0 UT ⁽²⁾ en 95% de las muestras

(1) Valor máximo permitido; (2) Unidad de turbidez.

“Entre el 5% de los valores permitidos de turbidez superiores a los VMP establecidos en la Tabla 8.5, el límite máximo para cualquier muestra puntual debe ser de 5,0 UT, asegurado, simultáneamente, el cumplimiento al VMP de 5,0 UT en cualquier punto de la red en el sistema de distribución” (Portaría MS n° 518, 2004). De acuerdo con el RD 140/2003 español, el valor máximo de turbidez en la red de distribución podrá alcanzar el valor máximo de 5 UT. Sin embargo, en la salida de la ETAP (Estación de Tratamiento de Agua Potable) y/o en el depósito, la turbidez podrá alcanzar 1 UT.

De acuerdo con la Portaría MS n° 518 (2004), el agua debe contener una cantidad mínima de cloro residual libre de 0,5 mg/L después de la desinfección, siendo obligatoria la manutención de 0,2 mg/L, como mínimo, en cualquier punto de la red de distribución.

Es recomendable que se realice la cloración en un pH inferior a 8,0 y con un tiempo de contacto mínimo de 30 minutos.

La Tabla 8.7 muestra los valores de referencia de la OMS (2006) y de la Directiva 2008/105/CE, correspondientes a sustancias que pueden afectar la salud, cuando están presentes en el agua para el consumo humano, y las sustancias peligrosas prioritarias.

Tabla 8.6 – Recomendaciones de la OMS/2006, de la Directiva 98/83/CE, de la Portaria MS nº 518/2004 de Brasil y del Real Decreto 140/2003 español, relativas a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

Parámetro		OMS/ 2006	Directiva 98/83/CE	Portaría MS nº 518	RD 140/2003
Parámetros Microbioló- gicos	<i>Escherichia coli</i> (en 100 ml)	Cero	Cero	Cero	Cero
	Enterococos (en 100 ml)	Cero	Cero	Cero	Cero
	Coliformes termotolerantes (en 100 ml)	Cero	Cero	Cero	Cero
Parámetros Químicos	Acrilamida (µg/L)	0,5	0,10	0,5	0,1
	Antimonio (µg/L)	20	5,0	5,0	5,0
	Arsénico (µg/L)	10	10	10	10
	Bario (mg/L)	0,7	---	0,7	---
	Benceno (µg/L)	10	1,0	5,0	1,0
	Benzo(a)pireno (µg/L)	0,7	0,01	0,7	0,01
	Boro (mg/L)	0,5	1,0	---	1,0
	Bromato (µg/L)	10	10	25	10
	Bromodiclorometano (µg/L)	60	---	---	---
	Bromoformo (µg/L)	100	---	---	---
	Cadmio (µg/L)	3,0	5,0	5,0	5,0
	Cianuro (µg/L)	70	50	70	50
	Clorato (µg/L)	700	---	---	---
	Clorito (µg/L)	700	---	200	---
	Cloroformo (µg/L)	300	---	---	---
	Cloruro de cianógeno (µg/L)	70	---	---	---
	Cloruro de vinilo (µg/L)	0,3	0,5	5,0	0,5
	Cobre (mg/L)	2,0	2,0	2,0	2,0
	Cromo (µg/L)	50	50	50	50
	Dibromoacetnitrilo (mg/L)	70	---	---	---
	Dibromoclorometano (mg/L)	100	---	---	---
	Dicloroacetato (mg/L)	50	---	---	---
	Dicloroacetnitrilo (mg/L)	20	---	---	---
	1,2-dicloroetano (µg/L)	30	3,0	10	3,0
	1,1-dicloroetano (µg/L)	50	---	30	---
	Diclorometano (µg/L)	20	---	20	---
	Epiclorhidrina (µg/L)	0,4	0,10	---	0,1
	Estireno (µg/L)	20	---	20	---
	Fluoruro (mg/L)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (µg/L)	---	0,10	---	0,1
	Mercurio (µg/L)	6,0	1,0	1,0	1,0
	Molibdeno (µg/L)	70	---	---	---
	Monocloroacetato (mg/L)	20	---	---	---
	Níquel (µg/L)	70	20	---	20
	Nitrato (mg/L)	50	50	10	50

Tabla 8.6 – Continuación...

Parámetro		OMS/ 2006	Directiva 98/83/CE	Portaría MS n° 518	RD 140/2003
Parámetros Químicos	Nitrito (mg/L)	3,0	0,5	1,0	0,5
	Plaguicidas (µg/L)	Variable	0,1	Variable	0,1
	Plaguicidas total (µg/L)	Variable	0,5	Variable	0,5
	Plomo (µg/L)	10	10	10	25
	Selenio (µg/L)	10	10	10	10
	Tetracloroetano (µg/L)	40	10	40	---
	Tetracloruro de carbono (µg/L)	4,0	---	2,0	---
	Trihalometanos total (µg/L)	1000	100	100	100
	Tricloroacetato (mg/L)	200	---	---	---
	Triclorobencenos (µg/L)	5	---	20	---
	Tricloroetano (µg/L)	20	10	70	10
	2,4,6-Triclorofenol (mg/L)	200	---	---	---
	Uranio (µg/L)	15	---	---	---
Patrón de Aceptación para Consumo Humano	Aluminio (µg/L)	200	200	200	200
	Amonio (mg/L)	1,5	0,50	1,5	0,5
	Bacterias coliformes (n°/100 mL)	Cero	Cero	Cero	Cero
	Carbono orgánico total (COT)	---	Sin cambios anómalos	---	Sin cambios anómalos
	Cinc (mg/L)	4,0	---	5,0	---
	Cloro (mg/L)	0,3	---	2	1,0
	Cloruro (mg/L)	250	250	250	250
	<i>Clostridium perfringens</i> (incluidas esporas) (número/100 mL)	---	Cero	---	---
	Color aparente (uH)	15	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	15	15
	Conductividad (µS cm ⁻¹ a 20 °C)	---	2500		2500
	Dureza (mg/L)	200	---	500	---
	Etilbenceno (mg/L)	0,2	---	0,2	---
	Hierro (µg/L)	300	200	300	200
	Manganeso (µg/L)	100	50	100	50
	Monoclorobenceno (mg/L)	0,02	---	0,12	---
	Olor (a 25°C - índice de dilución)	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	No objetable	3
	Oxidabilidad (mg/L O ₂)	---	5,0	---	5,0
	pH	6,5 – 8,0	6,5 – 9,5	6,0 – 9,5	6,5 – 9,5
	Recuento de colónias a 22 °C	---	Sin cambios anómalos	---	---

Tabla 8.6 – Continuación...

Parámetro		OMS/2006	Directiva 98/83/CE	Portaría MS n° 518	RD 140/2003
Patrón de Aceptación para Consumo Humano	Sabor (a 25°C – índice de dilución)	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	No objetable	3
	Sodio (mg/L)	200	200	200	200
	Sólidos disueltos totales (mg/L)	1.000	---	1.000	---
	Sulfato (mg/L)	250	250	250	250
	Sulfuro de hidrógeno (mg/L)	0,05	---	0,05	---
	Surfactantes (mg/L)	Que no forme espuma o sabor	---	0,5	---
	Tolueno (mg/L)	0,7	---	0,17	---
	Turbidez (UT)	5,0	Aceptable para los consumidores y sin cambios anómalos	5,0	---
	Xileno (mg/L)	0,5	---	0,3	---
Cianotoxinas	Cilindrospermopsina (µg/L)	---	---	15	---
	Microcistina-LR (µg/L)	1	---	1	1
	Saxitoxinas (µg/L)	---	---	3	---
Radioactividad	Dosis indicativa total (mSv/año)	0,1	0,1	---	0,1
	Radioactividad alfa global (Bq/L)	0,5	---	0,1	0,1
	Radioactividad beta global (Bq/L)	1,0	---	1,0	1,0

Tabla 8.7 – Valores de referencia de la OMS/2006 y de la Directiva 2008/105/CE, correspondientes a sustancias químicas, cuya presencia en el agua de consumo humano puede afectar a la salud; y sustancias peligrosas prioritarias en el ámbito de la Política de las Aguas (Anexo X de la Directiva 2008/105/CE).

Sustancias	OMS/2006	Directiva 2008/105/CE	
		CMA* en aguas superficiales y continentales	Sustancias Peligrosas Prioritarias
Alacloro (µg/L)	20	0,7	
Aldicarb (µg/L)	10	---	
Aldrín y dieldrin (µg/L)	0,03	0,03	
Antraceno (µg/L)	---	0,4	X
Atrazina (µg/L)	2	2	
Benzo(a)pireno (µg/L)	---	0,1	X

Tabla 8.7 – Continuación...

Sustancias	OMS/2006	Directiva 2008/105/CE	
		CMA* en aguas superficiales y continentales	Sustancias Peligrosas Prioritarias
Benzo(b)fluoranteno (µg/L)	---	---	X
Benzo(g,h,i)perileno (µg/L)	---	---	X
Benzo(k)fluoranteno (µg/L)	---	---	X
Cadmio y sus compuestos (µg/L)	---	≤ 0,45	X
Carbofurán (µg/L)	7	---	
Cation de tributilestaño (µg/L)	---	---	X
Cianazina (µg/L)	0,6	---	
Clordano (µg/L)	0,2	---	
Cloroalcanos C ₁₀₋₁₃ (µg/L)	---	1,4	X
Clorotolurón (µg/L)	30	---	
Clorpirifós (µg/L)	30	0,1	
Compuestos de tributilestaño (µg/L)	---	0,0015	X
2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) (µg/L)	30	---	
2,4-DB (µg/L)	90	---	
DDT y sus metabolitos (µg/L)	1	---	
1,2-Dibromo-3-cloropropano (µg/L)	1	---	
1,2-Dibromoetano (µg/L)	0,4	---	
1,2-Dicloropropano (1,2-DCP) (µg/L)	40	---	
1,3-Dicloropropeno (µg/L)	20	---	
Dicloroprop (µg/L)	100	---	
Dimetoato (µg/L)	6	---	
Endosulfán (µg/L)	---	0,01	X
Endrín (µg/L)	0,6	0,03	
Estrona (ng/L)	---	---	
Fenoprop (µg/L)	9	---	
Hexaclorobenceno (µg/L)	---	0,05	X
Hexaclorobutadieno (µg/L)	---	0,6	X
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (µg/L)	---	---	X
Indenol(1,2,3-cd)pireno	---	---	X
Isoproturón (µg/L)	9	1	
Lidano (µg/L)	2	---	

Tabla 8.7 – Continuación...

Sustancias	OMS/2006	Directiva 2008/105/CE	
		CMA* en aguas superficiales y continentales	Sustancias Peligrosas Prioritarias
MCPA (µg/L)	2	---	
Mecoprop (µg/L)	10	---	
Mercurio (µg/L)	---	0,07	X
Metoxicloro (µg/L)	20	---	
Metolaclo (µg/L)	10	---	
Molinato (µg/L)	6	---	
Nonilfenol (µg/L)	---	2	X
Pendimetalina (µg/L)	20	---	
Pentaclorobenceno (µg/L)	---	---	X
Permetrina (µg/L)	300	---	
Piriproxifeno (µg/L)	300	---	
Simazina (µg/L)	2	4	
2,4,5-T (µg/L)	9	---	
Terbutilazina (µg/L)	7	---	
Trifluralina	20	---	

* CMA = Concentración máxima admisible en aguas superficiales y continentales.

Las reglamentaciones en respecto a la presencia del nonilfenol y de la estrona en el agua, dispuestas por la Comunidad Europea y por la Agencia de Protección Ambiental, se presentan en el Subtítulo 8.5.3.

8.5.3 – Normas y directrices respecto al nonilfenol y la estrona

La Decisión nº 2455/2001/CE fue la primera en establecer una lista de 33 sustancias o grupos de sustancias clasificadas en orden prioritario que recibieron medidas a escala comunitaria.

La Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, establece normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, de acuerdo con los objetivos y disposiciones de la Directiva 2000/60/CE, con el objetivo de obtener un buen estado químico de las aguas superficiales. De acuerdo con esta Directiva, los Estados miembros aplican las NCA establecidas en el anexo I, parte A, que establece que el nonilfenol (4-nonilfenol) (CAS nº 104-40-5) deberá presentar, como valor medio anual máximo, la concentración de 0,3 µg/L, tanto para las aguas superficiales continentales (ríos, lagos o masas de aguas artificiales), como para otras aguas superficiales y como concentración máxima admisible, el valor es de 2,0 µg/L. En esta misma Directiva, el Anexo II sustituye el Anexo X de la Directiva 2000/60/CE, donde, en ambas Directivas el nonilfenol se identifica como sustancia peligrosa prioritaria.

El Real Decreto 1406/1989, de 10 de noviembre, ha establecido varias limitaciones a la comercialización y al uso de algunas sustancias peligrosas, con base a la normativa de la Unión Europea que regula esta materia. En 33 de junio de 2004 se ha publicado en la ORDEN PRE/1954/2004, modificando el anexo I del Real Decreto 1406/1989. Esta Orden afirma que “el nonilfenol (NP) es una sustancia muy tóxica para los organismos acuáticos y puede causar efectos adversos a largo plazo al medio ambiente acuático. Asimismo se ha demostrado su efecto como disruptor endocrino. Los etoxilados de nonilfenol (NPE) no son tóxicos como tales, pero como resultado de su uso aparecen en los desagües donde se hidrolizan para liberar nonilfenol, que se convierte así en un contaminante del medio ambiente. Como resultado de la evaluación de riesgos, efectuada a nivel comunitario, se limitan su comercialización y usos con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente”.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) propuso un criterio de calidad del agua para el NP el 22 de enero de 2004 y finalizó este criterio el 23 de febrero de 2006, publicado en el *Alkylphenols Bulletin* de 12 de abril de 2006. Este criterio establece un límite de concentración de NP en agua en el cual la vida acuática está protegida de los efectos adversos agudos y crónicos. Los efectos agudos ocurren debido a exposiciones a corto plazo y los efectos crónicos, a largo plazo (media de 4 días). Estos límites se presentan en la Tabla 8.8.

Tabla 8.8 – Criterio de Calidad del Agua (WQC) para el nonilfenol en agua dulce y agua salada, considerando efectos agudos y crónicos.

WQC final de EPA para NP	
Tipo de Agua	Concentración para Efecto (µg/L)
Agua Dulce	Agudo = 28
	Crónico = 6,6
Agua Salada	Agudo = 7,0
	Crónico = 1,7

La estrona (CAS n° 53-16-7) está en la lista n° 3 de contaminantes químicos (*CCL 3 List*) de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2001), pero no existe reglamentaciones que limiten la concentración de este contaminante en el agua. Lo que existe es un indicativo estimado por Routledge et al. (1998) y por Petrovic et al., (2004) de que que las concentraciones de estrona, en el rango entre 0,01 y 0,10 µg/L, ejercen efectos estrogénicos en peces.

9.0 – METODOLOGIA

9.1 – PARTE EXPERIMENTAL

9.1.1 – Consideraciones generales

El trabajo experimental se desarrolló en la Estación de Tratamiento de Agua *Jaime Câmara* de la empresa SANEAGO – *SANEAMENTO DE GOIÁS S/A* y los análisis de las muestras con HPLC/MS/MS (cromatografía líquida de alto rendimiento acoplada con espectrómetro de masa) se realizaron en el *Laboratório Nacional Agropecuário – Goiás (LANAGRO/GO)* del *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, ambos en *Goiânia/GO* (Brasil).

Las muestras de aguas estudiadas son de dos tipos: una sintética (ultra-pura, producida por el equipo *Simplicity®* UV, Cat. No. SIMSV0000, Lot. No. F7NN69392, Serial No. F7NN69392B, de *Millipore S.A.S.* 67120, *Molsheim*, France; y el equipo *Elix 5, Progard®2*, Catalog No. PROG00002, Lot. No. F8NN85352, de *Millipore*) del LANAGRO/GO (Figura 9.1a) y una real (agua superficial del Río *João Leite* de *Goiânia*), ambas previamente contaminadas con estrona (2,5 µg/L) y con nonilfenol (75 µg/L) simultáneamente, para verificar el efecto de la matriz acuosa en los resultados. Algunas características del Río *João Leite* se presentan en el subtítulo 9.1.2.

Se efectuaron análisis previos para medir la contaminación del agua del Río *João Leite* en cuanto a los analitos nonilfenol y estrona y posteriormente se añadieron a las muestras las concentraciones estipuladas de estos analitos, para evaluar las eficiencias de eliminación de dichos compuestos, utilizando los distintos tratamientos propuestos. Para eso, se hizo necesario desarrollar y validar un método analítico para cuantificar los disruptores endocrinos utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC/MS/MS) antes de los ensayos de laboratorio.

Para fines de comparación de la eficiencia de los tratamientos para eliminar los contaminantes del agua, primeramente se utilizó el agua ultra-pura, con los disruptores endocrinos disueltos, haciendo los ensayos con carbón activo en polvo, en grano y membranas de ultrafiltración y nanofiltración. En segundo lugar, se utilizó el agua superficial del Río *João Leite*, también con los analitos disueltos, haciendo los tratamientos con los carbones activos en polvo y en grano, las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración y el tratamiento convencional de coagulación, floculación, sedimentación y filtración. Este último tratamiento fue posible debido a la presencia de turbidez y otros compuestos orgánicos disueltos en el agua superficial. Después de los ensayos, toda el agua contaminada se ha descartado en 2 botellas de 200 litros (Figura 9.1b) para posterior incineración.

Para la preparación de las soluciones para la posterior contaminación de las muestras, se usaron reactivos de grado analítico adquiridos de la empresa *Sigma Aldrich*, a partir de soluciones stock preparadas con metanol (*Baker analyzed®* HPLC Solvent, CAS No. 67-56-1, J.T. Baker # 9093-68, alcohol metílico HPLC/UV – 4L, Lote: G26E01, fabricado en Junio/2008 con fecha de caducidad: junio/2013, hecho en los EUA) con la concentración de 100 mg/L. Los reactivos utilizados para las contaminaciones fueron: *4-Nonylphenol, Tech* (25 ml), de *Sigma-Aldrich*, referencia 290858 y Estrona, mínimo 99% (1g), de

Sigma, referencia E9750. Como patrón interno se utilizó Estrona-2,4,16,16-d₄, 95 atom % D – *ISOTEC*, código 489204 (100 mg), SH1276, CAS 53866-34-5, tanto para la estrona como para el nonilfenol, pues el 4-*N-Nonylphenol D8 (ring D4 – ethyl D4)*, de Dr. *Ehrenstorfer GmbH*, 100 ng/μL en acetona, referencia XA15630010AC, Lot No. 60207 AC, se ha caducado en febrero/2008 y no estaba puro. Así, después de la comprobación en el equipo HPLC/MS/MS, se observó que se podría utilizar la estrona deuterada como único patrón interno para los dos reactivos, nonilfenol y estrona a la vez.

Se adoptó unas concentraciones iniciales de 2,5 μg/L para la estrona (E1) y de 75,0 μg/L para el nonilfenol (NP) por tres motivos:

1º) Estas concentraciones se encuentran próximas a las concentraciones encontradas por investigadores como: Ramos (2008), que encontró 1,94 μg/L de E1 en una estación de tratamiento de aguas residuales en Porto (Portugal); Solé et al. (2000), citados por Bila y Dezotti (2007), que encontraron concentraciones máximas de NP en agua superficial en España de 644,00 μg/L; y Xia et al. (2004), que encontraron concentraciones de NP entre 3,39 a 169 μg/L en el afluente de tres plantas de tratamiento de aguas residuales al noreste de Kansas (EUA);

2º) El límite inferior del método analítico para cuantificar la estrona y el nonilfenol por HPLC/MS/MS corresponde a 25 ng/L de E1 y 0,75 μg/L de NP. Como se espera obtener, por lo menos 99% de eficiencia para eliminar estos disruptores endocrinos (DEs) del agua, utilizando algunos de los tratamientos propuestos en esta tesis, el 1% de la concentración añadida de cada DE considerado corresponde al límite inferior de cuantificación del método analítico validado en este trabajo; y

3º) La máxima concentración del nonilfenol permitida en agua es de 6,6 μg/L (para una media de 4 días), según el guía de calidad del agua de la EPA (2001), de 0,3 μg/L (cuando la media aritmética de las concentraciones medidas distintas veces durante el año, en cada punto de control representativo de la masa de agua, no excede de la norma) y de 2,0 μg/L (cuando la concentración medida en cualquier punto de control representativo de la masa de agua no supera la norma), según la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008, publicado en el Diario Oficial de la Unión Europea en 24.12.2008. En cuanto a la estrona, como no existe norma que reglamente este disruptor endocrino en agua potable, se adoptó un indicativo estimado por Routledge et al. (1998) y por Petrovic et al. (2004) de que concentraciones de estrona, en el rango entre 0,01 y 0,10 μg/L, ejercen efectos estrogénicos en peces.

En todos los ensayos, se controlaron los valores de pH, de temperatura y se ha cuantificado la estrona y el nonilfenol. En los ensayos utilizando el agua superficial, se han seguido los parámetros: alcalinidad, temperatura, pH, conductividad, turbidez, color, TOC (carbono orgánico total), además de cuantificar la E1 y el NP, tanto en muestras de agua bruta como clarificadas. En los ensayos de coagulación/floculación, sedimentación y filtración, se midió, además de los parámetros anteriores, el aluminio residual en el agua tratada. Se ha realizado también análisis microbiológicas en las muestras, tales como: recuento de bacterias, coliformes totales, coliformes termo-tolerantes (*Escherichia coli*) y estreptococos.

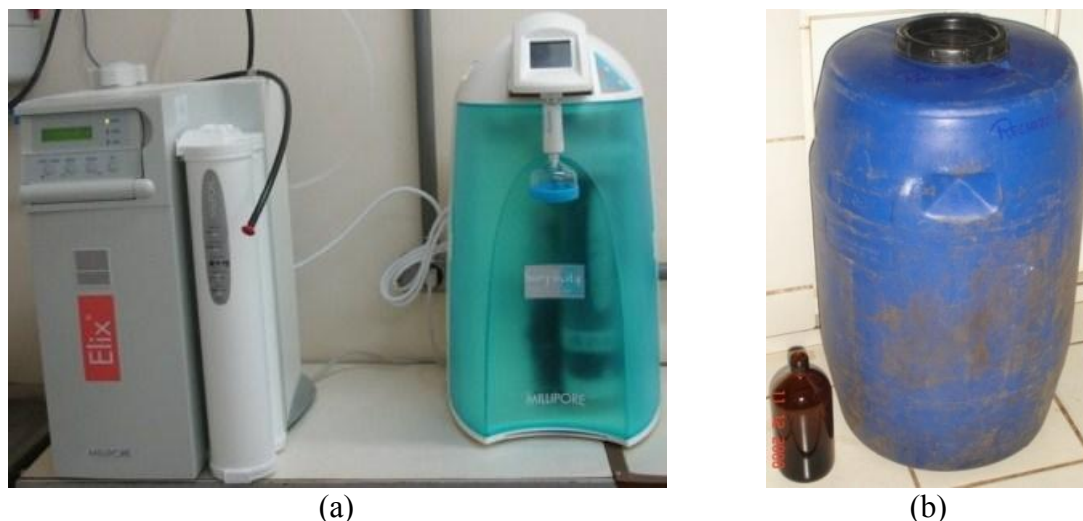


Figura 9.1 – (a) Equipo *Simplicity*[®] UV, Cat. No. SIMSV0000, Lot. No. F7NN69392, Serial No. F7NN69392B, de *Millipore* S.A.S. 67120, *Molsheim*, France; y el equipo *Elix* 5, *Progard*[®] 2, Catalog No. PROG00002, Lot. No. F8NN85352, de *Millipore*, de donde se colectó el agua ultra-pura y (b) Botella de plástico de 200 litros donde se hizo el descarte de las muestras tratadas para posterior incineración.

Para la medida del pH, se ha empleado un pHmetro DM-20 *Digimed* (Figura 9.2a) y para la medida de temperatura, se ha utilizado un termómetro de mercurio. Para la determinación de la alcalinidad se ha utilizado la titulación con ácido sulfúrico N/50, según el *Standard Methods* y para la medida de conductividad se ha utilizado el conductímetro *Thermo Scientific – Orion 3 Star – Conductivity Benchtop* (Figura 9.2b). La turbidez se ha medido usando el turbidímetro 2100P (Marca *Hach*), el color se ha medido usando el “*Portable Datalogging Spectrophotometer DR/2010*” (marca *Hach*) y el Carbono orgánico total (TOC) se ha medido con el “*Portable Total Organic Carbon Analyzer SIEVERS 800*”, mostrados en las Figuras 9.3a., 9.3b y 9.3c, respectivamente. El aluminio residual se ha cuantificado por medio de análisis de colorimetría utilizando kits de la *Hach* (método ECR (Eriocromo Cianina), adaptado del *Standard Methods*). Para los análisis microbiológicos de coliformes totales y *Escherichia coli* se ha utilizado el Método *Colitag*, aprobado por la USEPA y que sigue las especificaciones del *Standard Methods for Examination Water and Wastewater*, mientras que para la cuantificación de estreptococos se ha utilizado el método 9230B del *Standard Methods*, 21ª edición (2005) y para el recuento de bacterias se ha utilizado la Técnica *Pour Plate*. Para la cuantificación del nonilfenol y de la estrona se ha utilizado un cromatógrafo líquido (Figura 9.18) acoplado a un espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS), siendo el HPLC de la marca *Agilent Technologies* compuesto por una bomba cuaternaria Modelo G1311A, un auto-inyector Modelo G1367B, una controladora Modelo G1330B y un horno Modelo G1316A. El espectrómetro de masas es el API 5000 LC/MS/MS System with *QJet Guide* del fabricante *AB Applied Biosystems/MDS SCIEX*, Toronto, Canadá. Para la utilización de estos equipos, hubo la necesidad de validar un método analítico que hiciera la cuantificación de los dos disruptores endocrinos (DEs) en agua a la vez.

Los tratamientos utilizando el agua ultra-pura y el agua superficial del Río *João Leite*, con los respectivos análisis cromatográficos, se desarrollaron conforme a los esquemas generales presentados en las Figuras 9.4, para el agua ultra-pura, y 9.7, para el agua superficial; y de acuerdo con los esquemas de las etapas de los tratamientos presentados en

las Figuras 9.5 y 9.6 (agua ultra-pura) y Figuras 9.8 a 9.10 (agua superficial). Se realizaron 12 repeticiones a la vez para el agua ultra-pura y 6 repeticiones a la vez para el agua superficial (en dos etapas). Se ha realizado un total de 12 repeticiones de cada tratamiento, tanto para el agua ultra-pura como para el agua real; pues los resultados obtenidos presentaron buena repetitividad y buena reproductibilidad (mostrados en el Capítulo de los Resultados y Discusión), justificando estadísticamente que la cantidad de muestras adoptadas fueron suficientes.

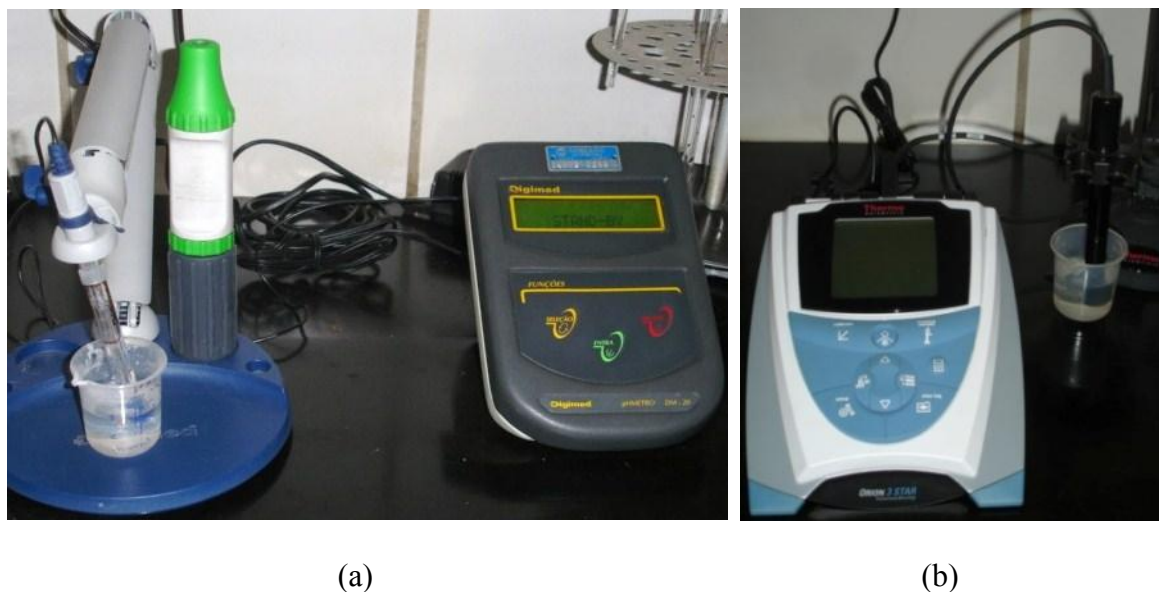


Figura 9.2 – Aparatos utilizados para la realización de las medidas de (a) pH y de (b) conductividad.

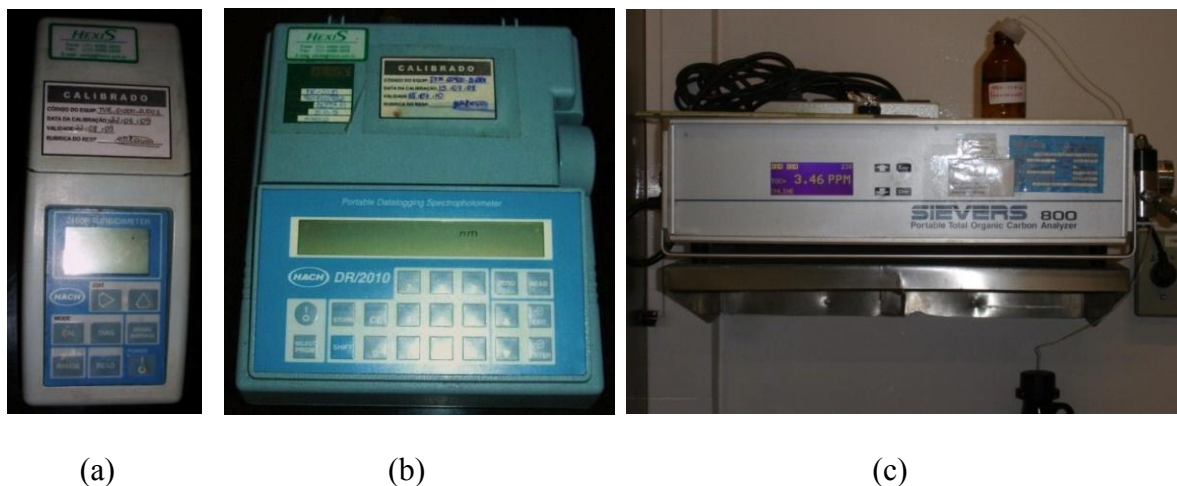


Figura 9.3 – Aparatos utilizados para la realización de las medidas de (a) turbidez, (b) color y de (c) carbono orgánico total.

Con los 34 litros de agua superficial y de los 6,5 litros del agua ultra-pura contaminados, se pudo realizar los tratamientos en escala de laboratorio, además de poder sacar las muestras para los análisis con HPLC/MS/MS y para los análisis de los demás parámetros de calidad del agua (para el agua superficial).

Esquema General de los Tratamientos Utilizando el Agua Ultra-Pura

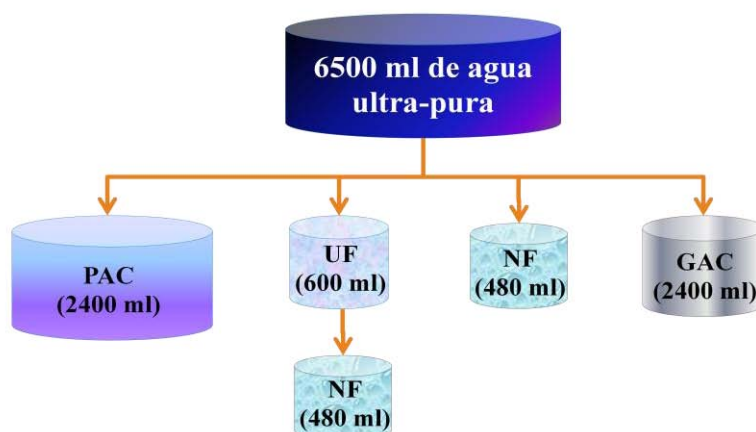


Figura 9.4 - Esquema general de los tratamientos, a escala de laboratorio, utilizando el agua ultra-pura, previamente contaminada con estrona y nonilfenol.

Etapas de los Tratamientos Utilizando el Agua Ultra-Pura

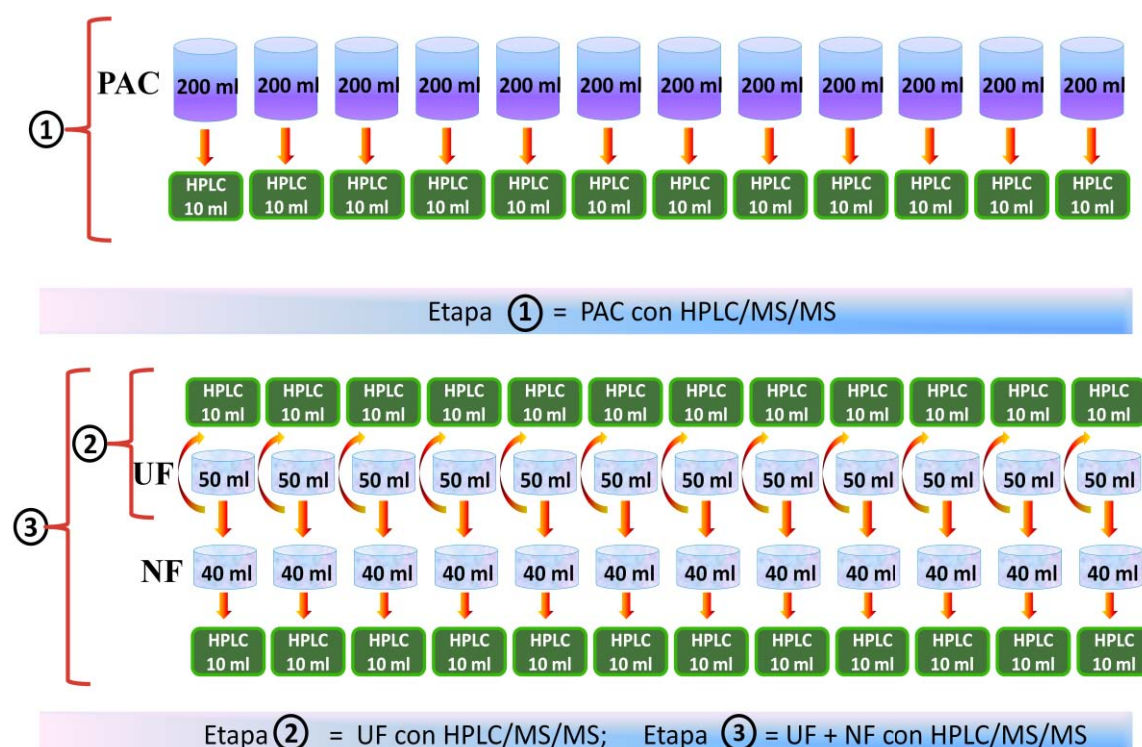


Figura 9.5 - Esquema de las etapas (1), (2) y (3) de los tratamientos del agua ultra-pura contaminada, a escala de laboratorio, donde PAC = tratamiento con carbón activo en polvo, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.

Etapas de los Tratamientos con el Agua Ultra-Pura

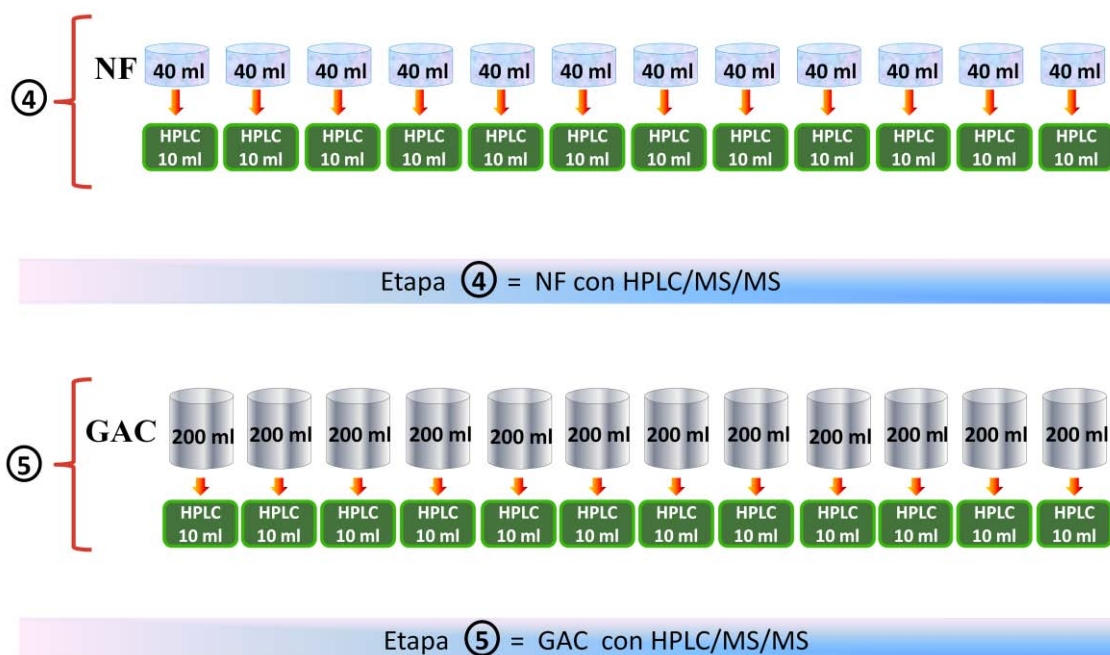


Figura 9.6 - Esquema de las etapas (4) y (5) de los tratamientos del agua ultra-pura contaminada, a escala de laboratorio, donde NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración, GAC = tratamiento con el carbón activo en grano y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.

Esquema general de los tratamientos

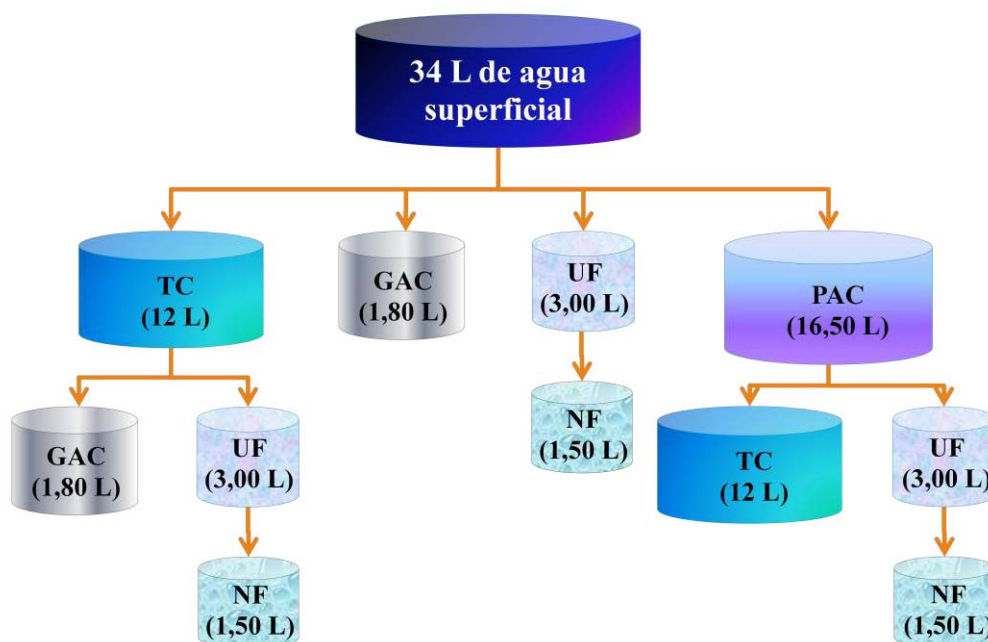


Figura 9.7 - Esquema general de los tratamientos del agua del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, previamente contaminada con estrona y nonilfenol.



Figura 9.8 - Esquema de las etapas (1), (2), (3) y (4) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde TC = tratamiento convencional, GAC = tratamiento con el carbón activo en grano, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.



Figura 9.9 - Esquema de las etapas (5), (6), y (7) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde GAC = tratamiento con el carbón activo en grano, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.

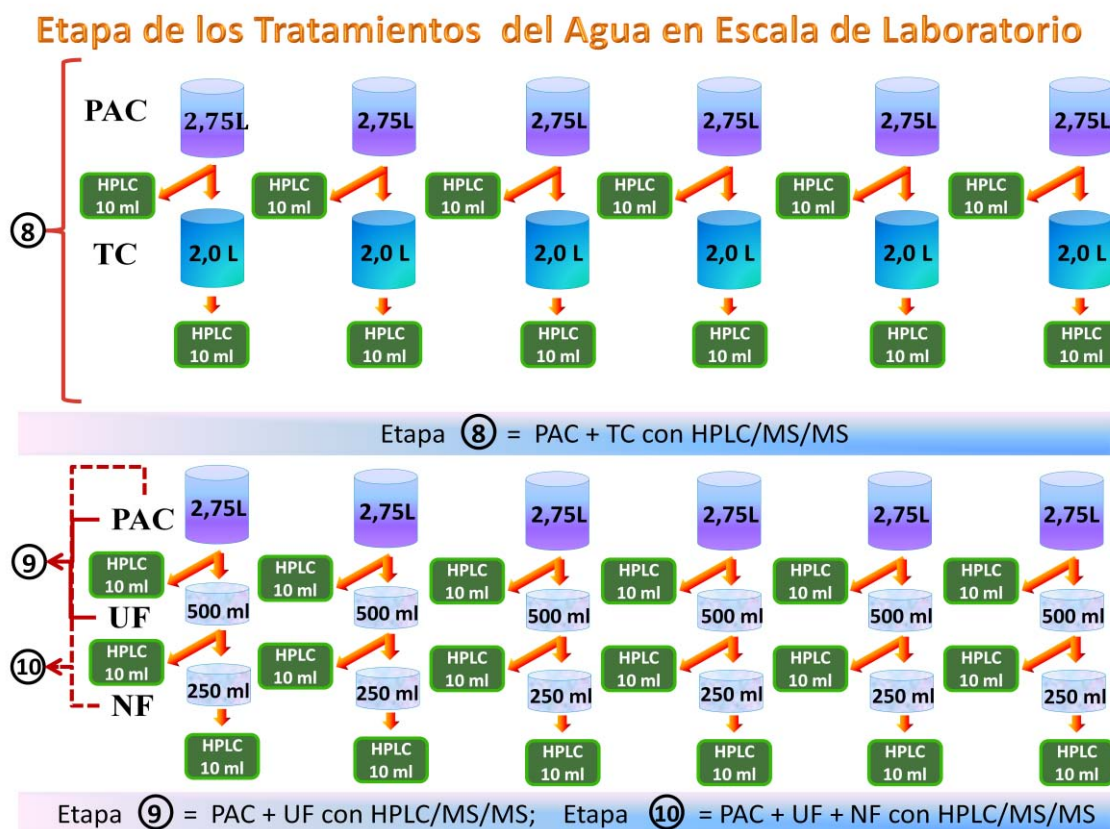


Figura 9.10 - Esquema de las etapas (8), (9) y (10) de los tratamientos de agua a escala de laboratorio, donde PAC = tratamiento con el carbón activo en polvo, TC = tratamiento convencional, UF = tratamiento con la membrana de ultrafiltración, NF = tratamiento con la membrana de nanofiltración y HPLC = análisis con el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas.

A continuación, se presentan algunas características del Río *João Leite* y las metodologías experimentales para: la validación del método analítico con HPLC/MS/MS (para cuantificación de estrona y nonilfenol simultáneamente); para los análisis cromatográficos de las muestras; y para los diferentes tipos de tratamiento de agua que se han realizado.

9.1.2 – Río *João Leite* y la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) *Jaime Câmara*

El Río *João Leite* es uno de los principales afluentes del Río *Meia Ponte* (componente de la cuenca hidrográfica del Río *Paranaíba*), por la orilla izquierda (Teixeira, 2009). Él es voluminoso y profundo en muchos sitios (> 1,5 m), presentando fondo pedregoso en los trechos con mayor velocidad (Bispo y Oliveira, 1998). La Figura 9.11 presenta dos trechos distintos de este río.

La cuenca bañada por el Río *João Leite* y sus afluentes ocupa un área total de 804,40 Km² y un caudal de 6,00 m³/s, estando entre 16°13' / 16°39' S y 48°57' / 49°11' W. Esta cuenca incluye las ciudades de *Goiânia*, *Anápolis*, *Nerópolis*, *Goianápolis*, *Teresópolis*, *Campo Limpo de Goiás* y *Ouro Verde de Goiás*, donde *Anápolis* y *Campo Limpo de Goiás* ocupan el 45% de su área total (UFG, 2003; citado por Pasqualetto et al., 2005). La Figura 9.12 muestra su localización general en el Brasil y la Figura 9.13 muestra las ciudades que forman parte de esta cuenca.

El Río *João Leite* posee una extensión de 130 Km y la captación de agua bruta por la empresa SANEAGO – *Saneamento de Goiás S/A*, para tratamiento y posterior suministro a la población, se localiza próxima al desagüe en el Río *Meia Ponte*, en el área urbana. En la ciudad de *Goiânia*, el Río *João Leite* está en 16° 12' 27" W y 16° 39' 11" S a una altitud aproximada de 656 m y posee un área de 770 Km². Según Nimer et al. (1989), citados por Machado y Santos (2006), el clima de la región Centro-Oeste, donde está el Río, es tropical caliente y semi-húmedo, presentando cuatro o cinco meses de sequía. La vegetación predominante es la cerrada y *Goiânia*, que es la mayor ciudad bañada por este Río, posee clima mesotermal y húmedo, con temperatura media anual de 21,9°C, debido a la altitud. Las temperaturas más bajas (18,8°C a 21,0°C) ocurren en los meses de Mayo a Agosto y las temperaturas más calientes están entre 29°C a 32°C, ocurriendo en la Primavera. La precipitación de lluvia es de 1487,2 mm (Ayuntamiento de *Goiânia*, 2009). La Figura 9.14 muestra un pequeño trecho de este Río en la ciudad de *Goiânia*.



Figura 9.11 – Trechos distintos del Río *João Leite*, en el Estado de *Goiás*, Brasil.



Figura 9.12 – Localización general de la sub-cuenca del Río *João Leite*.

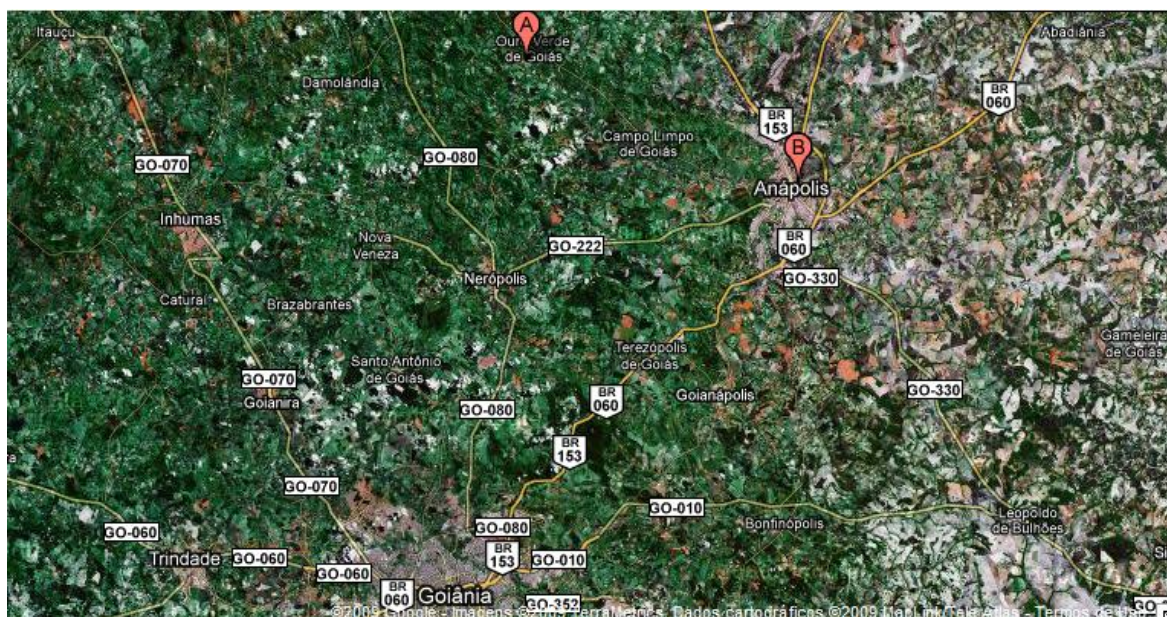


Figura 9.13 – Ciudades que forman parte de la cuenca del Río *João Leite*: *Ouro Verde de Goiás*, *Campo Limpo de Goiás*, *Anápolis*, *Nerópolis*, *Teresópolis*, *Goianápolis* y *Goiânia* (Google Maps, 09/12/2009).



Figura 9.14 – Un pequeño tramo del Río *João Leite* pasando por *Goiânia*, *Goiás* (Brasil) (Google Maps, 08/12/2009).

Las aguas de la sub-cuenca del Río *João Leite* presentan una temperatura media mayor que 20°C, con excepción en los meses de Junio y Julio; pH neutro tendiendo a levemente básico en los periodos de sequía con los valores entre 6,8 a 8,1; color aparente de 74 a 570 mg/L PtCo; dureza total de 24 a 60 mg/L y alcalinidad total de 30 a 61 mg/L; bajos contenidos de materia orgánica, con valores menores que 5,0 mg/L; con oxígeno disuelto mayor del 73%; con gran contenido de hierro entre 0,6 y 5,44 mg/L; conductividad, con

valores de 68 a 141 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y presenta una vegetación a lo largo de su extensión (SANEAGO, 1996a; Bessa, 1999; citados por Machado y Santos, 2006). La Figura 9.15 presenta un trecho de este Río pasando por una región con mucha vegetación.



Figura 9.15 – Trecho del Río *João Leite* pasando por una región con mucha vegetación (Google Maps, 08/12/2009).

A pesar de la Ley 5.735/80 que establece que se debe mantener un margen de 100 metros como Zona Verde de Preservación, existen granjas, donde hacen cultivos, que poseen este Río como límite en su orilla izquierda. En la orilla derecha, se ha aprobado un nuevo pueblo llamado *Goiânia 2*, con un área de 202,794 ha (Silva, 1990). Además de esto, los pastos ocupan la mayor extensión superficial de esta sub-cuenca y los cultivos de plantas comestibles ocupan menor extensión, pero existe un aumento de residencias y demás actividades humanas, debido a la expansión urbana, principalmente en los municipios de *Goiânia* y *Anápolis* (Silva, 1990).

Después de estos acontecimientos, el Decreto nº 5.704, de 27 de diciembre de 2002, creó el Área de Protección Ambiental (APA) *João Leite*, cubriendo las ciudades de *Goiânia*, *Terezópolis de Goiás*, *Goianápolis*, *Nerópolis*, *Anápolis*, *Campo Limpo de Goiás*, *Ouro Verde de Goiás* y sus aguas jurisdiccionales, que tiene como objetivo proteger los recursos hídricos y garantizar que la utilización del suelo sea compatible con la preservación de los recursos naturales (Teixeira, 2009).

Con vistas al suministro de agua a la población del estado de *Goiás*, la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) *Jaime Câmara* (Figura 9.16), capta agua de dos ríos: del Río *João Leite*, que tiene una capacidad de 1,8 m^3/s y es responsable del 52% del abastecimiento de *Goiânia*; y del Río *Meia Ponte*, que es responsable por el abastecimiento del otro 48% (Cunha, 2003; citado por Pasqualetto et al., 2005). Hoy en día, la ETA *Jaime Câmara* produce un volumen medio de 4.200.000 m^3/mes y posee 23 reservatorios, donde los principales son: *João Leite* con 95.000 m^3 , *SENAC* con capacidad de 40.000 m^3 y *CEIG* con capacidad de 10.000 m^3 . El proceso de tratamiento del agua de esta ETA está certificado por la NBR ISO 9001 desde Agosto de 2001 (SANEAGO, 2009).

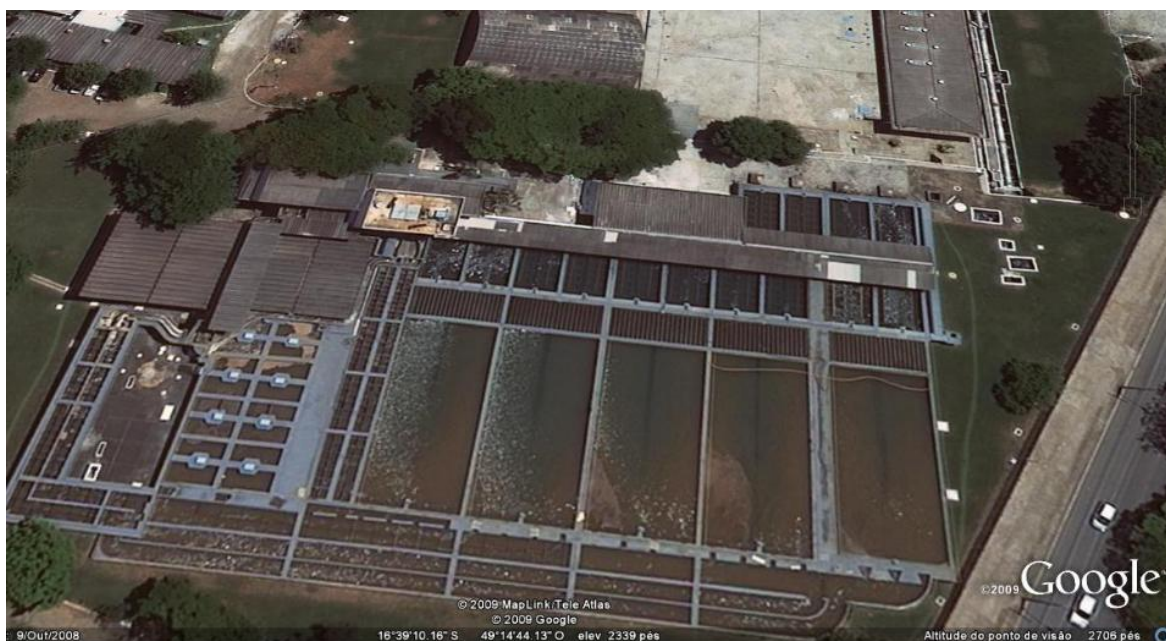


Figura 9.16 – Estación de Tratamiento de Agua *Jaime Câmara* en *Goiânia, Goiás* (Brasil) (Google Earth, 08/12/2009).

Con el crecimiento de la población, surgió la necesidad de la construcción de una presa en el Río *João Leite*, basada en leyes y estudios de impacto ambiental, junto al *Morro do Bálsamo*, antes de la ciudad de *Goiânia*, cuyo volumen después de construida será de 129 millones de m³ de agua (Cunha, 2003; citado por Pasqualetto et al., 2005). Esta presa entrará en funcionamiento en el año de 2010, garantizando el suministro de agua para la población de *Goiânia* hasta 2050, con una captación de 6,23 m³/s (Pasqualetto et al., 2005).

9.1.3 – Validación del método analítico

9.1.3.1 - Introducción

Para la consecución de los objetivos de esta tesis, hubo la necesidad de desarrollar y validar un método analítico para detectar y cuantificar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), simultáneamente, por HPLC/MS/MS.

Después de mucho esfuerzo para encontrar un laboratorio con el equipo necesario y con la disposición de aportar la ayuda necesaria para la realización del trabajo experimental de esta tesis, el método analítico fue desarrollado en el *Laboratório Nacional Agropecuário – Goiás (LANAGRO/GO)* del *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, ubicado en *Goiânia/Goiás* (Brasil), distante 200 km de *Brasília/DF*.

Él fue desarrollado en fase reversa, con ionización por electrospray (ESI) en el modo negativo, utilizando el modo isocrático, con fase móvil constituida de metanol (D): agua ultra-pura (C) (85:15), en volumen/volumen, para el rango de concentración entre 25,0 ng/L y 500,0 ng/L para la estrona y entre 0,75 µg/L y 15,00 µg/L para el nonilfenol. Los análisis cromatográficos se realizaron en un HPLC/MS/MS, descrito en el Subtítulo 9.1.3.3, utilizando una columna C₁₈ de fase reversa (*ACE 5 C₁₈ – 50 x 4,6 mm – S/N –*

A56404, ACE – 121 – 0546, con diámetro de partícula igual a 5 μm). La temperatura de la columna fue de 30°C, mientras que la del auto-inyector fue de 15°C. El volumen de inyección fue de 50 μL , el flujo de la cromatografía fue de 1,0 mL/min y el tiempo total de la serie fue de 4,0 minutos.

La validación de este método analítico consistió en verificar los parámetros analíticos para que el método pudiera ser fiable y apropiado para la finalidad pretendida, tales como: linealidad, intervalo, especificidad, exactitud y precisión. Para eso, se han utilizado las sustancias químicas especificadas en el Subtítulo 9.1.3.2, el equipo presentado en el Subtítulo 9.1.3.3 y los estudios estadísticos de los resultados obtenidos (Capítulo 10), siguiendo los procedimientos descritos en los subtítulos subsiguientes. La conclusión de esta validación se presenta en el Subtítulo 9.1.3.10 y en el Capítulo de los Resultados (Capítulo 10) de esta tesis.

9.1.3.2 – Sustancias químicas de referencia y preparación de las soluciones

Las sustancias químicas de referencia utilizadas en el proceso de validación son: el 4-Nonilfenol, Tech (25 ml), de Sigma-Aldrich, referencia 290858; la Estrona, pureza mínima 99% (1g), de Sigma, referencia E9750; y la Estrona-2,4,16,16-d₄, 95 atom % D – ISOTEC, código 489204 (100 mg), SH1276, CAS 53866-34-5, como patrón interno. Sus estructuras se presentan en la Figura 9.17.

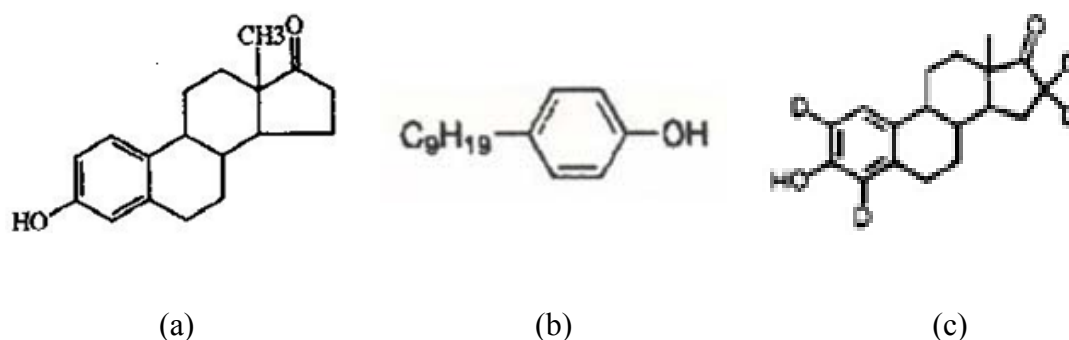


Figura 9.17 – Estructuras de las sustancias químicas de referencia, utilizadas en la validación del método analítico: (a) Estrona; (b) Nonilfenol y (c) Estrona-2,4,16,16-d₄.

Como fase móvil se ha utilizado el metanol: agua ultra-pura (85:15), en volumen/volumen, siendo el metanol (alcohol metílico HPLC/UV – 4 litros) de la *J.T. Baker, Baker Analyzed® HPLC Solvent*, CAS n° 67-56-1 – Hecho en USA, Lote: G26E01, Fabricación: Jun-2008; Caducidad: Jun/2013.

Hubo la necesidad de preparar las soluciones utilizadas en los ensayos y almacenarlas bajo refrigeración (4°C), observando el tiempo validado de su estabilidad en fase móvil. Para la preparación de la solución madre de estrona (100 $\mu\text{g/mL}$) y de nonilfenol (100 $\mu\text{g/mL}$), separadamente, se han diluido los analitos, primeramente, en metanol. A partir de esta solución madre (*stock*), se han preparado las soluciones con las demás concentraciones, haciendo dilución en agua ultra-pura, siguiendo la Tabla 9.1 y 9.2, para la estrona y el nonilfenol, respectivamente. Se ha utilizado el patrón interno (IS) (Estrona-2,4,16,16-d₄) en la concentración de 20 ng/mL, partiendo de la solución madre en la concentración de 50

µg/mL. Para eso, se han diluido 40 µL de la solución madre de IS en un matraz aforado de 100 mL con agua ultra-pura.

Tabla 9.1 – Manera de preparar las soluciones con estrona

Identificación	Conc. Inyectada (ng/mL)	Solución de Trabajo (ng/mL)	Volumen a pipetar (µL)	Solución Madre (ng/mL)	Matraz (mL)
LIQ	0,025	0,125	50	250	100
2	0,100	0,500	200	250	100
3	0,200	1,000	400	250	100
4	0,300	1,500	600	250	100
5	0,400	2,000	800	250	100
LSQ	0,500	2,500	1000	250	100
CQB	0,075	0,375	150	250	100
CQM	0,250	1,250	500	250	100
CQA	0,450	2,250	900	250	100

LIQ = Límite inferior de cuantificación; LSQ = Límite superior de cuantificación; CQB = Control de calidad baja; CQM = Control de calidad media; CQA = Control de calidad alta.

Tabla 9.2 – Manera de preparar las soluciones con nonilfenol

Identificación	Conc. Inyectada (ng/mL)	Solución de Trabajo (ng/mL)	Volumen a pipetar (µL)	Solución Madre (ng/mL)	Matraz (mL)
LIQ	0,75	3,75	75	5000	100
2	3,00	15,00	300	5000	100
3	5,00	25,00	500	5000	100
4	8,00	40,00	800	5000	100
5	10,00	50,00	1000	5000	100
LSQ	15,00	75,00	1500	5000	100
CQB	2,00	10,00	200	5000	100
CQM	6,00	30,00	600	5000	100
CQA	12,00	60,00	1200	5000	100

LIQ = Límite inferior de cuantificación; LSQ = Límite superior de cuantificación; CQB = Control de calidad baja; CQM = Control de calidad media; CQA = Control de calidad alta.

El equipo utilizado para esta validación se presenta en el Subtítulo 9.1.3.3 a continuación.

9.1.3.3 – Equipo utilizado

El equipo utilizado para analizar las muestras de agua es un cromatógrafo líquido de Agilent Technologies acoplado al espectrómetro de masas API 5000 LC/MS/MS, compuesto de una bandeja donde se ponen los frascos con las fases móviles; un desgasificador; una bomba cuaternaria (*Quat Pump DE 43635437*) modelo G1311A; un auto-inyector (*HIP-ALS DE 64556071*) modelo 61367B; una controladora de temperatura del auto-inyector (*FC/ALS Therm DE 60558991*) modelo G1330B; y un horno donde se queda la columna (*COLCOM DE 43651123*) modelo G1316A. El Espectrómetro de Masas

es el API 5000 LC/MS/MS System with QJet Ion Guide del fabricante AB Applied Biosystems/MDS SCIEX, de Toronto, Canadá, con Assy. nº 027463 P y número de serie: 012835060224. La fotografía esquemática del aparato se presenta en la Figura 9.18.

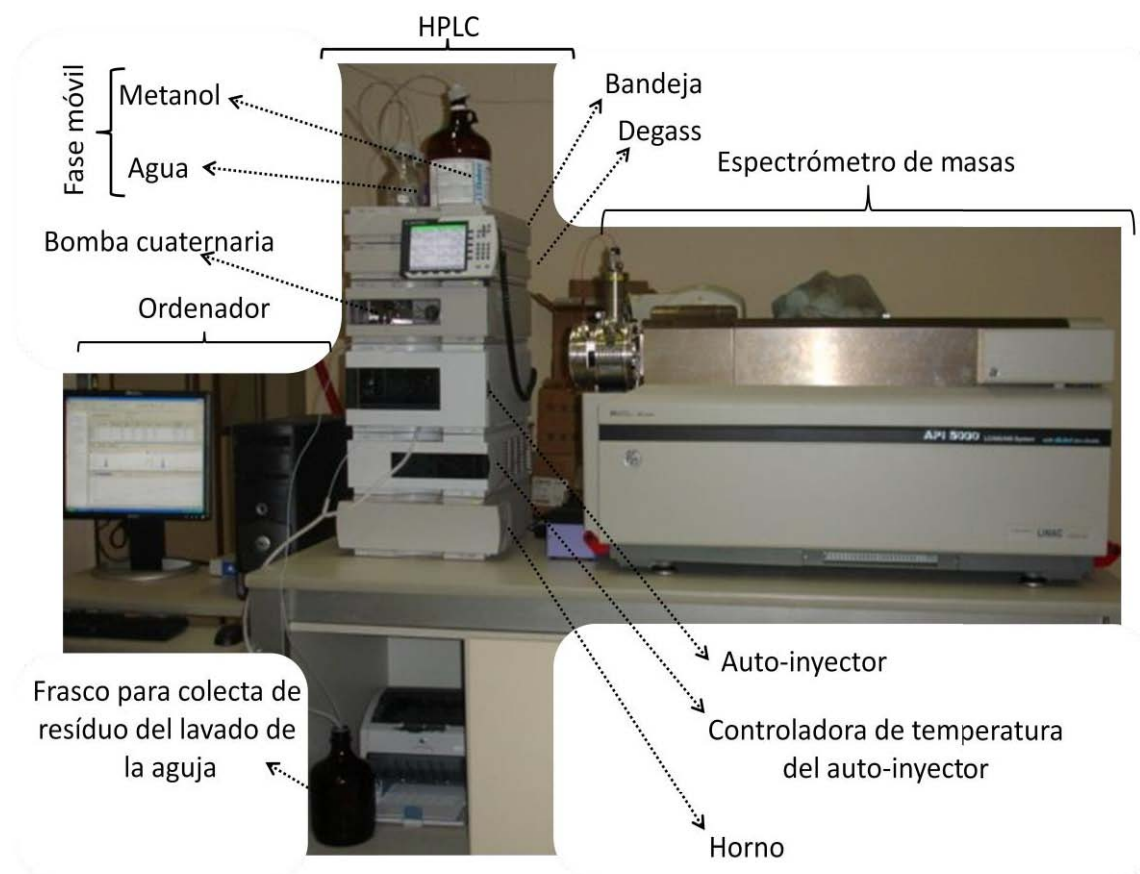


Figura 9.18 – Fotografía esquemática del cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas del Laboratorio Nacional Agropecuario – Goiás (LANAGRO-GO).

El primer paso para la validación del método analítico fue determinar los iones precursores de la E1, del NP y de la Estrona-2,4,16,16-d4 (estrona-d4), mostrados en el Subtítulo 9.1.3.4 a continuación.

9.1.3.4 – Iones precursores de la estrona, del nonilfenol y de la estrona-2,4,16,16-d4

Se pudo determinar los iones precursores de los analitos (Estrona y Nonilfenol) y patrón interno (Estrona-2,4,16,16-d4), haciendo la inyección de sus soluciones en el espectrómetro de masas API 5000, en el modo isocrático, utilizando ionización por electrospray (ESI) en el modo negativo, con fase móvil constituida de metanol (D): agua ultra-pura (C) (85:15), en volumen/volumen. Los análisis cromatográficos se realizaron en un HPLC, descrito anteriormente, utilizando una columna C₁₈ de fase reversa (ACE 5 C₁₈ – 50 x 4,6 mm – S/N – A56404, ACE – 121 – 0546, con diámetro de partícula igual a 5 µm). La temperatura de la columna fue de 30°C, mientras que la del auto-inyector fue de 15°C. El volumen de inyección fue de 50 µL, la tasa de flujo fue de 1,0 mL/min y el tiempo total de la serie fue de 4,0 minutos. En estas condiciones, las moléculas se ionizaron por la retirada de un protón formando los iones $m/z = 269,1$ para la Estrona, $m/z = 219,0$ para el

Nonilfenol y $m/z = 273,0$ para la Estrona-2,4,16,16-d4. Cada molécula desprotonada sometida a colisión, sufrió disociación, posibilitando la determinación de los iones seguidos (Monitoreo Múltiple de Reacción – MRM), conforme se muestran en la Tabla 10.1 y en los espectros de masa (Figuras 10.1, 10.2 y 10.3) del Capítulo de los Resultados.

Como se han almacenado las soluciones patrón (de calibración o controles de calidad) utilizadas durante el estudio, en un refrigerador, se las pudo utilizar para hacer la calibración del método, además de confirmar la linealidad, el intervalo, la especificidad, la precisión y la exactitud del método, tanto para la estrona como para el nonilfenol.

El procedimiento para la construcción de la curva de calibración se presenta en el Subtítulo 9.1.3.5 a continuación.

9.1.3.5– Curva de calibración

Para construir la curva de calibración, realizar los controles de calidad y confirmar el rango de linealidad para esta validación, se han utilizado las concentraciones nominales presentadas en la Tabla 9.3, realizando 3 repeticiones. Los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo 10 (Resultados y Discusiones), donde las curvas de calibración se exponen en las Figuras 10.4 y 10.5; los resultados de las curvas de calibración, para la estrona y para el nonilfenol, se presentan en las Tablas 10.2 y 10.3, respectivamente; y las ecuaciones obtenidas para las curvas de calibración con sus respectivos coeficientes de correlación se exponen en las Tablas 10.4.

Tabla 9.3 – Concentraciones nominales de la estrona y del nonilfenol para la construcción de la curva de calibración y para los controles de calidad.

Identificación		Concentración de estrona (ng/mL)	Concentración de nonilfenol (ng/mL)
Curva de calibración	LIQ	0,025	0,750
	Nivel 2	0,100	3,000
	Nivel 3	0,200	5,000
	Nivel 4	0,300	8,000
	Nivel 5	0,400	10,000
	LSQ	0,500	15,000
Controles de Calidad	CQB	0,075	2,000
	CQM	0,250	6,000
	CQA	0,450	12,000

LIQ = Límite inferior de cuantificación; LSQ = Límite superior de cuantificación; CQB = Control de cuantificación bajo; CQM = Control de cuantificación medio; CQA = Control de cuantificación alto.

Habiendo construido las curvas de calibración, el próximo paso fue comprobar la especificidad del método de acuerdo con los procedimientos descritos en el Subtítulo 9.1.3.6.

9.1.3.6 – Especificidad

Para comprobar la especificidad del método, para identificar el tiempo de retención individual y verificar si las impurezas de un analito interferirían en el tiempo de retención uno del otro, se han inyectado un blanco, una muestra (sin contaminación) pasada por los tratamientos (aisladamente) y una muestra conteniendo la estrona, otra conteniendo el nonilfenol y otra con el patrón interno, conforme se describe en la Tabla 9.4 a continuación.

Tabla 9.4 – Muestras analizadas para fines de comprobación de la especificidad del método analítico.

Muestra	Descripción
1	Blanco (Agua ultra-pura)
2	Muestra tratada por la membrana de ultrafiltración (UF)
3	Muestra tratada por la membrana de nanofiltración (NF)
4	Muestra tratada por el carbón activo en polvo (PAC-BON)
5	Muestra tratada por el carbón activo en grano (GAC-BON)
6	Muestra tratada por el tratamiento convencional (TC)
7	LIQ* Estrona
8	LIQ* Nonilfenol
9	IS** Estrona-2,4,16,16-d4

* LIQ = Límite Inferior de Cuantificación; ** IS = Internal Standard (patrón interno).

Habiendo seguido estos procedimientos, se obtuvo, como resultados, los espectros mostrados en las Figuras 10.6 a 10.14 del Capítulo de los Resultados.

Habiendo comprobado la especificidad del método analítico, el próximo paso fue verificar la precisión y la exactitud, de acuerdo con el Subtítulo 9.1.3.7 a continuación.

9.1.3.7 – Precisión y exactitud

Para verificar la precisión y la exactitud del método analítico, se han preparado las muestras con cuatro niveles de concentración y realizado series inter-lotes (con 5 réplicas) e inter-series (15 réplicas), obteniendo los resultados presentados en las Tablas 10.5 hasta 10.10 para las series inter-lotes y en las Tablas 10.11 hasta 10.12 para las series diferentes (inter-serie) en el Capítulo de los Resultados.

Conociendo el nivel de precisión y de exactitud del método analítico, se pudo verificar el intervalo de aplicación del mismo, según la ANVISA (2003), mostrado en el Subtítulo 9.1.3.8.

9.1.3.8 – Intervalo

De acuerdo con ANVISA (2003), el intervalo es el rango entre los límites de cuantificación inferior y superior de un método analítico. Como este intervalo depende de

la aplicación pretendida, se ha elegido el intervalo entre 0,025 ng/mL y 0,500 ng/mL para la estrona y entre 0,75 ng/mL y 15,00 ng/mL para el nonilfenol, pues la intención era contaminar las muestras con 2,5 ng/mL de estrona y con 75 ng/mL de nonilfenol y pasarlas por los tratamientos con la finalidad de eliminar estos contaminantes.

Previendo que la mayoría de los tratamientos podrían eliminar por lo menos el 80 % de los analitos, estas cantidades se quedarían dentro del intervalo, correspondiendo a 0,500 ng/mL de la estrona y 15 ng/mL del nonilfenol, que representan los límites de cuantificación superiores del método. En caso de que el tratamiento no fuera suficiente para eliminar 80 % de los analitos y la cuantificación se quedara lejos del intervalo, entonces, se haría una dilución de la muestra para que se quedara dentro del intervalo especificado. Una observación importante es que para analizar las muestras antes de los tratamientos, fue necesaria una dilución de 5 veces para que la concentración se quedara en el intervalo y fuera posible la cuantificación de los analitos.

Así, se pudo estipular el intervalo especificado y aguardar la confirmación de la linealidad, exactitud y precisión del método para la aplicación en muestras que contienen las cantidades de analitos dentro del intervalo estipulado, para que lo mismo fuera establecido (ANVISA, 2003). Estos resultados se presentan en el Capítulo 10 de esta tesis.

El último paso para la validación fue determinar los límites de detección y de cuantificación, cuyos procedimientos se exponen en el Subtítulo 9.1.3.9 a continuación.

9.1.3.9 – Límite de detección y de cuantificación

De acuerdo con ANVISA (2003), el límite de detección es la menor cantidad de un analito que puede ser detectado en una muestra, pero no siempre cuantificado, bajo determinadas condiciones experimentales; mientras que el límite de cuantificación es la menor cantidad del analito que puede ser determinado en una muestra con precisión y exactitud aceptables, bajo condiciones experimentales establecidas.

Para métodos instrumentales, se puede estimar el límite de detección con base a la relación 3 veces el ruido en la línea de base, utilizándose la ecuación [9.1], mientras que se puede estimar el límite de cuantificación utilizándose la ecuación [9.2], determinándose el ruido de la línea de base y considerando como límite de cuantificación la concentración que produzca una relación señal ruido superior a 10:1 (ANVISA, 2003). Pero, como existe un intervalo de interés para el método analítico en la validación, el límite de cuantificación es el propio límite inferior del método validado.

$$LoD = \frac{SD \times 3}{IC} \quad [9.1]$$

$$LoQ = \frac{SD \times 10}{IC} \quad [9.2]$$

donde:

LoD = Límite de detección;

LoQ = Límite de cuantificación;

SD = Desvío patrón de la intercepción con el eje “Y” de 3 curvas de calibración, como mínimo; y
 IC = Inclinación de la curva de calibración.

Después de cumplir con las etapas para la validación del método analítico, se pudo llegar a la conclusión, cuyo procedimiento se expone en el Subtítulo 9.1.3.10 a continuación.

9.1.3.10 – Conclusión

Se pudo llegar a una conclusión, observando los resultados obtenidos en las etapas de validación del método analítico para cuantificar la estrona y el nonilfenol con HPLC/MS/MS y las respuestas de los respectivos estudios estadísticos, de acuerdo con ANVISA (2003), utilizando la Estrona-2,4,16,16-d4 como patrón interno. Esta conclusión se expone en el Subtítulo 10.1.7 del Capítulo de los Resultados.

Después de la validación del método analítico, fue posible empezar los análisis de las muestras, conforme subtítulo 9.1.4.

9.1.4 – Análisis de las muestras

Los análisis de las muestras se han realizado con cromatografía líquida de alto rendimiento, acoplado a un espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS), siguiendo un método analítico apropiado, desarrollado y validado en este trabajo (subtítulo 9.1.3), para los dos disruptores endocrinos (DEs) simultáneamente. Los equipos y procedimientos se describen en el subtítulo 9.1.4.1.

9.1.4.1 – Equipos y procedimientos

El equipo utilizado para analizar las muestras de agua es el cromatógrafo líquido de *Agilent Technologies* acoplado al espectrómetro de masas API 5000 LC/MS/MS, conforme lo descrito en el subtítulo 9.1.3 (Figura 9.18).

El procedimiento para analizar las muestras, mediante el cromatógrafo líquido acoplado al espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS), se describe a continuación, recordando que se han utilizado dos tipos de muestras acuosas, una sintética (agua ultra-pura) y otra natural (superficial). Las muestras desconocidas se transfirieron directamente para los *viales* y se inyectaron en el HPLC/MS/MS. Antes de transferir para los *viales*, las muestras fueron filtradas con membrana de filtración de 0,45 µm de ester de celulosa, 47 mm de diámetro, marca *Millipore*. La toma de las muestras se refiere al agua natural.

- Se han recogido 34 litros del agua superficial del Río *João Leite*, para cada etapa de tratamiento, para ser utilizada tanto en los análisis como en todos los tratamientos del agua superficial.
- Las muestras se han recogido en botella de vidrio transparente (Figura 9.19a), previamente lavada, directamente del grifo que corresponde a la llegada del agua bruta a la estación de tratamiento de agua en SANEAGO, en el mismo día de la realización del experimento.
- Primeramente se ha sacado una muestra para los análisis con HPLC/MS/MS, y se ha filtrado, a vacío, utilizando el filtro de ester de celulosa de 0,45 µm con 47 mm

de diámetro (Millipore, MA, E.U.A.), para eliminar la materia en suspensión, almacenándola a 4°C, en la oscuridad, hasta los análisis. Trabajos como los de Desbrow et al. (1998) y Huang et al. (2001) mostraron que filtros con el tamaño del poro entre 0,22 y 1,2 μm no retuvieron los estrógenos estudiados, no interfiriendo en las concentraciones.

- En seguida, se ha contaminado el agua colectada y envuelto la botella de vidrio con hoja de papel aluminio (Figura 9.19b) para minimizar la entrada de la luz y los posibles efectos sobre el nonilfenol.
- En el momento del tratamiento, se han sacado las porciones del agua de la botella grande (Figura 9.19a) y puesto en botellas de vidrio de color ámbar, de 1000 ml, conforme Figura 9.20a.
- Antes y después de los tratamientos, se han sacado muestras para los análisis cromatográficos y para los demás análisis de la calidad del agua y transportado en cajas térmicas, conforme Figura 9.21.
- Los análisis cromatográficos se realizaron dentro de 48 horas, pues de acuerdo con López de Alda y Barceló (2001) y de Gomes et al. (2003), no hay indicios de degradación de estrógenos, en agua sin preservación, en periodos entre 24 – 48 horas. Céspedes et al. (2004) confirman estos datos con respecto al nonilfenol.



Figura 9.19 – (a) Botella de vidrio para la toma de muestra del agua del Río *João Leite* para los tratamientos y (b) Botella de vidrio con el agua del Río *João Leite* después de la contaminación con estrona y con nonilfenol, envuelta en hoja de papel aluminio.



Figura 9.20 – (a) Botellas de vidrio de color ámbar utilizadas para colectar las muestras de la botella de vidrio grande para el tratamiento específico y (b) Botellas de vidrio de 20 ml,

de color ámbar, utilizadas para almacenar las muestras hasta los análisis con HPLC/MS/MS.



Figura 9.21 – Transporte de las botellas de vidrio con las muestras para los análisis con HPLC/MS/MS, bajo enfriamiento (el hielo seco está debajo de las botellas) y la tapa también es de espuma de poliestireno.

El Subtítulo 9.1.4.2 describe las condiciones cromatográficas para los análisis de las muestras con HPLC/MS/MS.

9.1.4.2 – Condiciones cromatográficas para los análisis

Para los análisis cromatográficos de las muestras, se han obedecido las siguientes condiciones:

- Se ha utilizado la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y el espectrómetro de masas API 5000 (Figura 9.18) para la determinación de la estrona y del nonilfenol, simultáneamente, utilizando la Estrona-2,4,16,16-d4 como patrón interno.
- Se ha utilizado el modo isocrático y la ionización por electrospray (ESI) en el modo negativo, con fase móvil constituida de metanol (D): agua ultra-pura (C) (85:15), (v/v).
- El sistema HPLC descrito en el inicio del subtítulo 9.1.3 permite un volumen máximo de inyección de 100 μL , siendo que las inyecciones realizadas fueron de 50 μL , con tasa de flujo de 1 mL/min.
- La separación cromatográfica se ha realizado en una columna C_{18} de fase reversa (ACE 5 C_{18} – 50 x 4,6 mm – S/N – A56404, ACE – 121 – 0546, con diámetro de partícula igual a 5 μm).
- El espectrómetro se ha operado en el modo seguimiento múltiple de reacción (MRM) para la cuantificación.
- La temperatura de la columna fue de 30°C; mientras que la temperatura del auto-inyector fue de 15°C.

- El tiempo total de la serie fue de 4,0 min.
- Como las contaminaciones iniciales de las muestras fueron con 75 µg/L de NP y de 2,5 µg/L de estrona, hubo la necesidad de diluir cinco veces las muestras antes de los tratamientos, para que la concentración cayera dentro de la curva de calibración.
- Las condiciones de la fuente del espectrómetro de masa (MS) son las siguientes:
 - Presión de nebulización = 50 psi (equivalente a 3,44 bar);
 - Voltaje del ion = 5500 V;
 - Flujo de gas de secado = 55 L/min;
 - Temperatura del gas de secado = 500 °C; y
 - Potencial de entrada = 10 V;
 - Gas de colisión = 6 V
 - Potencial de salida de colisión = 15 V.

Con el método desarrollado y validado para los análisis con HPLC/MS/MS, y siguiendo los procedimientos expuestos en el subtítulo 9.1.4, se pudo empezar la parte experimental de esta tesis, conforme se describe en los subtítulos 9.1.5, 9.1.6 y 9.1.7, a continuación.

9.1.5 – Ensayos con carbón activo

Se han evaluado tanto los carbones comercializados en forma de polvo (PAC), como en forma granular (GAC). Se han seleccionado 2 PACs y 4 GACs de diferentes productores brasileños. Entre los criterios de selección, se han considerado el origen (mineral, vegetal (almendra de *babaçu*) y animal (hueso de buey)), las características del material y la tradición de uso en el campo de saneamiento.

Los ensayos para elegir el carbón más indicado para el tratamiento de agua, mediante la evaluación de la eficiencia para eliminar el nonilfenol y la estrona del agua, se han realizado, primeramente, según la metodología propuesta en la Norma D3860-98 de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2003), que se basa en la determinación de curvas de adsorción (isotermas). Se han utilizado carbones activados, producidos en Brasil, de las empresas *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda* (PAC-BON y GAC-BON), *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda* (PAC-RD y GAC-DR) y *Carbonífera Criciúma S/A* (GACs – *CARBOTRAT AP* y *CARBOTRAT Premium*, GAC-AP y GAC-PRE, respectivamente). En seguida, se han realizado los ensayos para la determinación del tiempo de contacto más adecuado, utilizando la dosis del carbón activo determinada por la isoterma de adsorción.

El ensayo para la determinación de las isotermas de adsorción consiste, básicamente, en la adición de masas diferenciadas del carbón activo previamente pulverizado en recipientes conteniendo una misma concentración del analito (2,5 µg/L de estrona y 75 µg/L de nonilfenol), siguiendo la Norma D3860-98, por un tiempo determinado de 2 horas, conforme Figura 9.25. Los ensayos para elegir los carbones en polvo y en grano adecuados para los tratamientos, utilizando las isotermas de adsorción, se presentan en el subtítulo 9.1.5.1.

La etapa para la determinación del tiempo de contacto adecuado, para la adsorción de los contaminantes por los carbones activos, consiste en la adición de una misma cantidad de

carbón, variando el tiempo de contacto, conforme Figura 9.37. Estos ensayos se presentan en el subtítulo 9.1.5.2.

Los resultados de estos primeros ensayos (construcción de las isotermas y determinación del tiempo de contacto) están en este capítulo, porque esta parte previa no es objetivo del trabajo, pero es fundamental para los tratamientos de las muestras.

Después de elegir el mejor carbón para la adsorción de los analitos, utilizando las isotermas de adsorción y haber determinado el tiempo de contacto adecuado, se pudo utilizarlo para los tratamientos de las muestras del agua superficial y ultra-pura, conforme equipos, materiales y procedimientos descritos en el subtítulo 9.1.5.3.

9.1.5.1 – Isotermas de adsorción

Para construir las isotermas de adsorción, se han utilizado los equipos y materiales descritos en el subtítulo 9.1.5.1.1 y seguido los procedimientos descritos en el subtítulo 9.1.5.1.2.

9.1.5.1.1 – Equipos y materiales para la construcción de las isotermas de adsorción

Para la construcción de las isotermas de adsorción de los carbones activos en agua ultra-pura, considerando el nonilfenol y la estrona como adsorbatos, se han utilizado los siguientes materiales y equipos:

- Carbón comercializado en forma de polvo (PAC), presentando las características especificadas en la Tabla 9.5 y presentados en la Figura 9.22, aquí denominados de PAC-BON (carbón en polvo de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda*) y PAC-RD (carbón en polvo de la empresa *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda*);
- Carbón comercializado en forma de grano (GAC), presentando las características especificadas en la Tabla 9.6 y presentados en la Figura 9.22, aquí denominados de GAC-BON (carbón en grano de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda*); GAC-RD (carbón en grano da empresa *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda*); GAC-AP (carbón en grano (*Carbotrat AP*) de la *Carbonífera Criciúma S/A*); y GAC-PRE (carbón en grano (*CARBOTRAT Premium*) también de la *Carbonífera Criciúma S/A*);
- Agua ultra-pura, especificada anteriormente;
- Membrana de filtración de 0,45 µm de ester de celulosa, 47 mm de diámetro, marca *Millipore*;
- Agitador *jar test* con 6 sitios, Jundilab, marca Ética, para agitar y mantener el carbón en suspensión durante los ensayos, conforme Figura 9.23;
- Grau con pistilo para machacar el carbón en grano hasta que pasase 95% en el tamiz número 325 del patrón americano;
- Tamiz número 325 del patrón americano;
- Botella de vidrio transparente de 1000 ml, recubierta con papel aluminio, conforme Figura 9.23;
- Embudo de Buckner de vidrio de *Millipore*, modelo: XX1004700, para filtro en forma de disco con 47 mm de diámetro;
- Bomba para filtración a vacío, Prismatec, modelo 132B, tipo: 2 VC, n° serie: 2064/06, motor: ¼ CV, 1720 rpm, 0,18 KW, de acuerdo con Figura 9.24(b);

- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, modelo AE 160 de la marca Mettler, conforme Figura 9.24(a);
- 4-Nonilfenol, Tech (25 ml) de Sigma-Aldrich, referencia 290858 y Estrona, mínimo 99% (1g), de Sigma, referencia E9750, como contaminantes en las concentraciones iniciales de 75 µg/L y 2,5 µg/L, respectivamente;
- Los demás utensilios de laboratorio.

Tabla 9.5 – Especificaciones y propiedades de los carbones en polvo (PAC) utilizados para la determinación de las isotermas de adsorción.

Especificaciones y Propiedades	Carbón <i>Bonechar</i> (PAC-BON)	Carbón <i>Rio Deserto</i> (PAC-RD)
Origen	Hueso bovino	Almendra de <i>babaçu</i>
Carbono	9 – 11%	No suministrado
Ceniza soluble en ácido	< 3%	No suministrado
Fosfato tricálcico	70 – 76%	No suministrado
Carbonato de calcio	7 – 9%	No suministrado
Sulfato de calcio	0,1 – 0,2%	No suministrado
Área superficial específica total (BET N ²)	200 m ² /g	No suministrado
Área superficial del carbono	50 m ² /g	No suministrado
Hierro	< 0,3%	No suministrado
Tamaño del poro	7,5 – 60000 nm	No suministrado
Volumen del poro	0,225 cm ³ /g	No suministrado
Humedad	< 5%	8,00 %
Densidad aparente	0,65 g/cm ³	No suministrado
Dureza	> 80	No suministrado
Número de yodo	No suministrado	600 mg de I ₂ /g
Índice de fenol	No suministrado	2,50 g/L
Pasante en el tamiz 325 U.S.	No suministrado	90,00 %
Masa específica aparente	No suministrado	0,20 – 0,75 g/cm ³

Tabla 9.6 – Especificaciones y propiedades de los carbones en grano (GAC) utilizados para la determinación de las isotermas de adsorción.

Especificaciones y Propiedades	Carbón <i>Bonechar</i> (GAC-BON)	Carbón <i>Rio Deserto</i> (GAC-RD)	Carbón mineral <i>Carbotrat AP</i> (GAC-AP)	Carbón mineral <i>Carbotrat Premium</i> (GAC-PRE)
Origen	Hueso bovino	Almendra de “babaçu”	Mineral	Mineral
Carbono	9 – 11%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Ceniza soluble en ácido	< 3%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Fosfato tricálcico	70 – 76%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Carbonato de calcio	7 – 9%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Sulfato de calcio	0,1 – 0,2%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Área superficial específica total (BET N ²)	200 m ² /g	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Área superficial del carbón	50 m ² /g	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Hierro	< 0,3%	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Tamaño del poro	7,5 – 60000 nm	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Volumen del poro	0,225 cm ³ /g	No suministrado	No suministrado	No suministrado
Humedad	< 5%	No suministrado	1,04 ± 0,20 %	1,00 ± 0,10
Densidad aparente	0,65 g/cm ³	No suministrado	No fornecido	No suministrado
Dureza	> 80	No suministrado	No fornecido	No suministrado
Masa específica real	No suministrado	No suministrado	1,56 ± 0,05 g/cm ³	1,60 ± 0,02 g/cm ³
Masa específica aparente	No suministrado	0,20 – 0,75 g/cm ³	0,91 ± 0,04 g/cm ³	0,93 ± 0,02 g/cm ³
Tamaño efectivo	No suministrado	No suministrado	0,90 ± 0,05 Mm	0,75 – 0,85 mm
Coefficiente de uniformidad	No suministrado	No suministrado	1,37 ± 0,05	1,35 – 1,45
Solubilidad en ácido clorhídrico	No suministrado	No suministrado	≤ 1,00 %	No suministrado
Pérdida por abrasión	No suministrado	No suministrado	0,28 ± 0,05 %	No suministrado

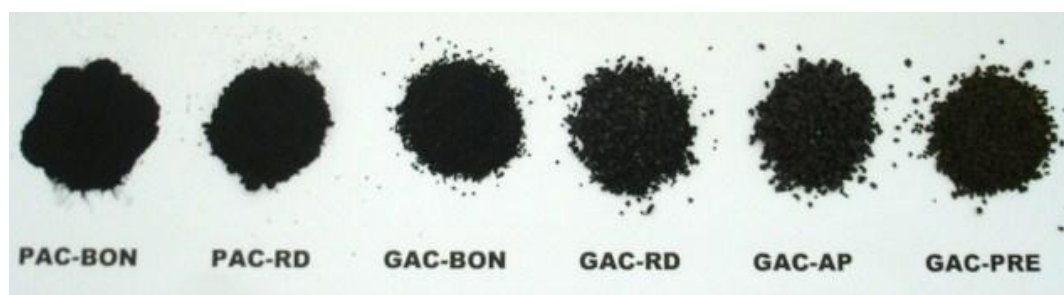
**Figura 9.22** – Fotografía de los carbones activos en polvo (PAC) y en grano (GAC), utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción, siendo ellos de origen: (a) y (c) animal (hueso de buey de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda*); (b) y (d) vegetal (almendra de *babaçu* de la empresa *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda*); (e) y (f) mineral (*Carbotrat AP*) y (*Carbotrat Premium*) de la empresa *Carbonífera Criciúma S/A*.



Figura 9.23 – Fotografía de las botellas de vidrio transparentes de 1000 ml, recubiertas con hoja de papel aluminio (para minimizar la entrada de la luz), realizando los ensayos para la determinación de las isotermas de adsorción con carbón activo en un jar test.



(a)



(b)

Figura 9.24 – (a) Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, modelo AE 160 de la marca Mettler y (b) Embudo de Buckner de vidrio de *Millipore* acoplado a un kitazato de vidrio y bomba para filtración a vacío Primatec, modelo 132B, tipo: 2 VC, n° serie: 2064/06, motor: ¼ CV, 1720 rpm, 0,18 KW.

9.1.5.1.2 – Procedimientos para la construcción de las isotermas de adsorción

Los procedimientos para los ensayos en vistas a la construcción de las isotermas de adsorción para los disruptores endocrinos (nonilfenol y estrona) están esquematizados en la Figura 9.25, para cada carbón activo, tanto en polvo cuanto en grano.

- Se han utilizado las siguientes cantidades del carbón activo en cada botella de vidrio: cero (como control); 2,5 mg; 5,0 mg; 7,5 mg; 10,0 mg y 25,0 mg; para las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L de estrona y de 75 µg/L de nonilfenol en 500 ml de agua ultra-pura. La Norma D3860-98 de la *American Society for Testing and*

Materials (ASTM, 2003) recomienda el rango de cero hasta 50 mg de carbón. Seguimos la recomendación, pero sacamos la mayor y la menor cantidad de carbón que es de 1,0 mg y de 50 mg para la adecuación de nuestros ensayos, habiendo presentado resultados efectivos en el trabajo realizado por Yoon et al (2003) con carbones producidos en los E.U.A., quedando conforme la Figura 9.25.

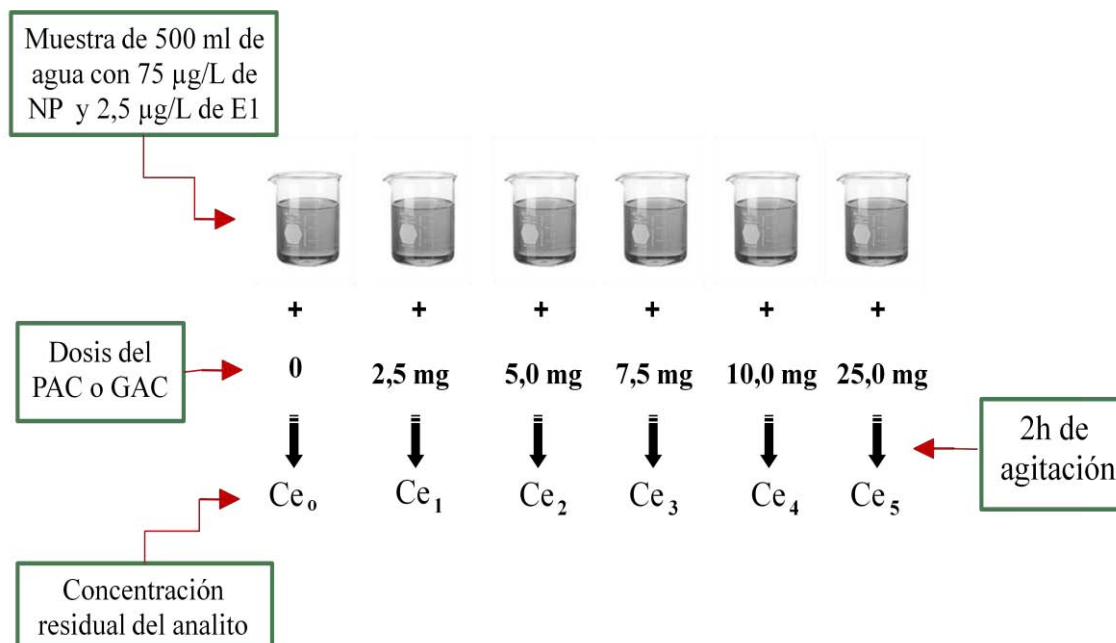


Figura 9.25 – Procedimiento para la construcción de las isotermas de adsorción de cada carbón en respecto a la estrona y al nonilfenol, utilizando el agua ultra-pura a 25°C, cambiando la dosis del carbón activo, para un tiempo fijo de 2 horas.

La secuencia de los pasos para la determinación de las isotermas de adsorción se describe a continuación:

- El volumen total de agua ultra-pura, utilizado para cada etapa, fue de 3,0 L, para cada carbón, con 500 ml en cada botella de vidrio transparente de 1.000 ml, cubierta con hoja de papel aluminio, en seis posiciones en el *jar test*, conforme Figura 9.23;
- El carbón activo en polvo fue usado en la granulometría que vino, pero el carbón en grano fue machacado hasta pasar 95% en el tamiz n° 325 del patrón americano, quedando como en la Figura 9.26;
- Antes de los ensayos, el carbón fue lavado con el agua destilada y seco a la temperatura de 150°C por 3 horas (ASTM – D3860-98, 2003) (Figura 9.27) y almacenado en un desecador. Fukuhara (2006) secó el carbón a una temperatura de 110°C por 3 horas y Zhang et al. (2005) secó a 110°C por 1 día, pero optamos por seguir la norma y utilizar la temperatura de 150°C por 3 horas;
- Las membranas de filtración de ester de celulosa de 0,45 µm con 47 mm de diámetro (*Millipore*) fueron pre-acondicionadas, dejándolas humedecidas en agua destilada antes de cada filtración;
- La primera etapa (ensayo para la determinación de las isotermas) fue realizada para 3 carbones en un único día. Se han contaminado el volumen de 9,0 L con 75 µg/L

de nonilfenol y con 2,5 µg/L de estrona, para después ser repartido en 3 fracciones de 3,0 L para cada carbón;

- En el segundo día, se realizó los ensayos para los otros tres carbones;
- En el tercero y en el cuarto día, se realizaron las repeticiones de la primera etapa;
- Para cada ensayo, primeramente se añadió las cantidades de carbón preestablecidas en las botellas de vidrio. En seguida, se puso las soluciones con las concentraciones iniciales de nonilfenol (75 µg/L) y de estrona (2,5 µg/L) y el *jar test* hizo la agitación (190 rpm) necesaria para mantener el carbón activo en suspensión y para garantizar una mejor superficie de contacto por 2 horas;
- Se optó por la rotación de 190 rpm para la agitación de la solución con el carbón activo, siguiendo la rotación que ocurre en la mezcla rápida en el tratamiento convencional en escala de laboratorio en SANEAGO;
- Las cantidades evaluadas de cada carbón estudiado estuvo en el rango de cero hasta 25 mg, conforme lo explicado anteriormente;
- Se han realizado 2 repeticiones con cada muestra de carbón, tanto en polvo como en grano (machacado), donde se utilizó 4 carbones en grano (*Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda* – de hueso de buey (GAC-BON), *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda* – de almendra de *babaçu* (GAC-RD), *Carbonífera Criciúma S/A* - *Carbotrat AP* – mineral (GAC-AP) y *Carbotratat Premium* – mineral (GAC-PRE)) y 2 en polvo (*Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda* (PAC-BON) y *Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda* (PAC-RD));
- Después del tiempo de contacto y agitación por 2 horas, todas las muestras fueron filtradas a vacío, en los filtros de ester de celulosa de 0,45 µm (*Millipore*) y sometidas a análisis por HPLC/MS/MS (conforme descrito en el subtítulo 9.1.4) para trazar las isothermas de adsorción y determinar la dosis adecuada de carbón para la adsorción de los disruptores endocrinos estudiados;
- Se han puesto cada botella para agitación con la diferencia de 10 min una de la otra para que el tiempo de filtración no comprometiera el tiempo de 2 h estipulado para cada botella; y
- Conociendo las concentraciones residuales de los analitos, se han construido las isothermas de adsorción, según el modelo de Freundlich, en razón de la Norma D3860-98 (ASTM, 2003) indicar este modelo, y de Langmuir para fines de comparación.

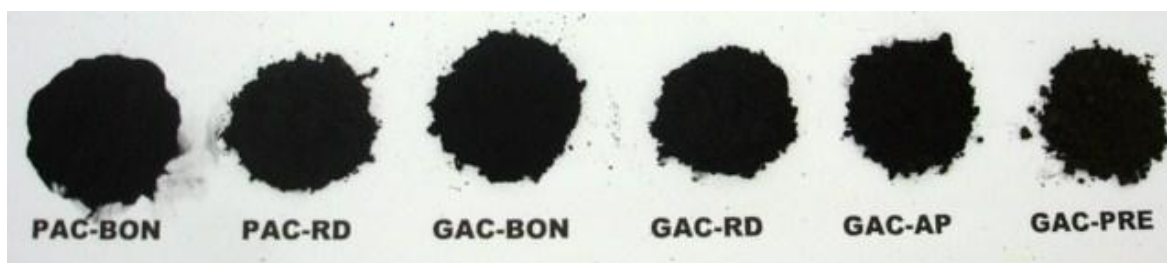


Figura 9.26 - Carbón activo en polvo, en la granulometría que vino, y el carbón en grano, machacado y pasado 95% en el tamiz n° 325 del patrón americano, preparados para los ensayos para la determinación de las isothermas de adsorción y para la determinación del tiempo de contacto.



Figura 9.27 - (a) Carbón activo en grano (GAC) y en polvo (PAC) en proceso de lavado con el agua ultra-pura, separadamente; y (b) GAC y PAC en proceso de secado por 3 horas a 150°C.

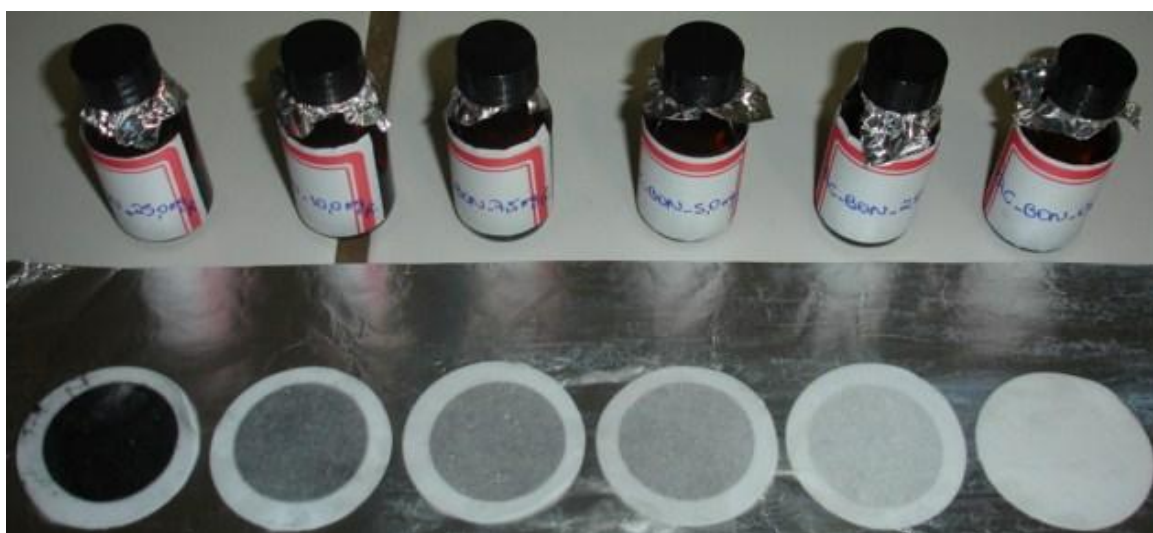


Figura 9.28 – Filtros de éster de celulosa de 0,45 μm con 47 mm de diámetro (*Millipore*) después de la filtración de la solución conteniendo NP y E1 con las dosis de carbón activo correspondientes a la marcación en las botellas que están próximas de cada filtro.

Con estos procedimientos se pudo elegir los carbones más adecuados para eliminar la estrona y el nonilfenol, siguiendo las etapas presentadas en el subtítulo 9.1.5.1.3.

9.1.5.1.3 – Elección de los carbones activos

Para la elección de los carbones activos, primeramente se analizó las concentraciones residuales de la estrona y del nonilfenol, obtenidas después de la adsorción por los carbones durante el tiempo de 2 horas, aisladamente, para después analizar las isotermas de adsorción.

Las Figuras 9.29(a) y 9.29(b) muestran las concentraciones residuales de la estrona ($\mu\text{g/L}$) y del nonilfenol ($\mu\text{g/L}$), respectivamente, después de la adsorción por todos los carbones

activos utilizados, durante el tiempo de 2 horas, siendo 2 en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y 4 en grano (GAC-BON, GAC-RD, GAC-AP y GAC-PRE), utilizando el agua ultra-pura; y las Figuras 9.30(a) y 9.30(b) muestran las cantidades de los analitos (E1 y NP, respectivamente) adsorbidos en porcentaje por los dichos carbones, con la misma agua ultra-pura y el mismo tiempo de contacto.

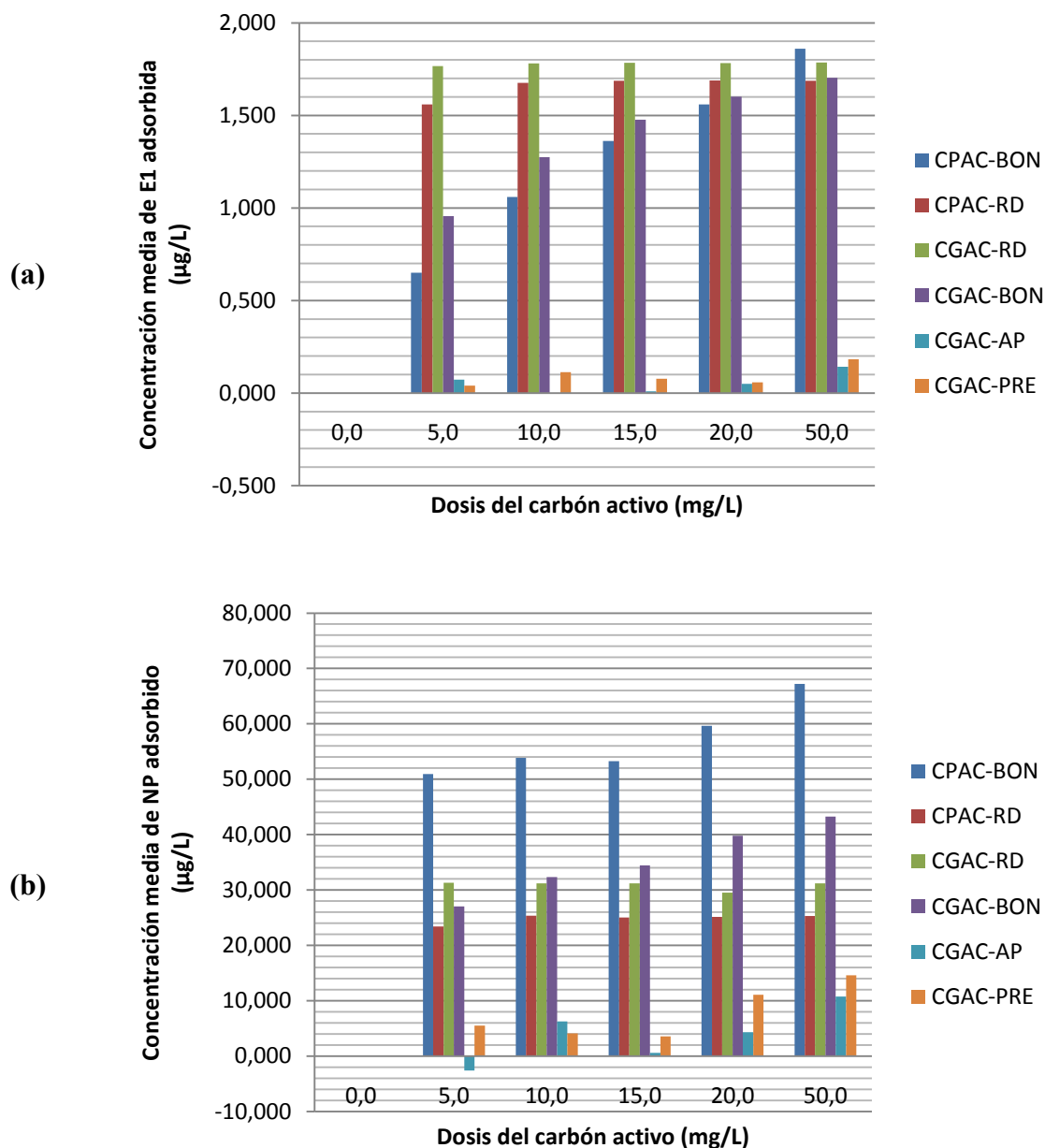


Figura 9.29 – Cantidad de analitos adsorbidos por los carbones activos, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas, con varias dosis de carbones en agua ultra-pura, siendo medidas: (a) concentración de estrona (E1) en µg/L frente a la dosis del carbón activo en mg/L, para la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L; y (b) concentración de nonilfenol (NP) en µg/L frente a la dosis del carbón activo en mg/L, para la concentración inicial de NP igual a 75 µg/L.

Estas gráficas de las concentraciones de la estrona (E1) y del nonilfenol (NP) adsorbidos, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas con cada carbón activo, muestran que la adsorción de la estrona por el PAC-BON y por el GAC-BON aumentó con el incremento de la dosis del carbón, mientras que la adsorción de la estrona por el PAC-RD Y GAC-RD presentaron una gran adsorción inicial, con la menor dosis (5 mg/L), prácticamente no sufriendo mayores adsorciones con los aumentos posteriores en las dosis del carbón. Los carbones activos en grano GAC-AP y GAC-PRE adsorbieron muy poco en comparación a los demás carbones activos.

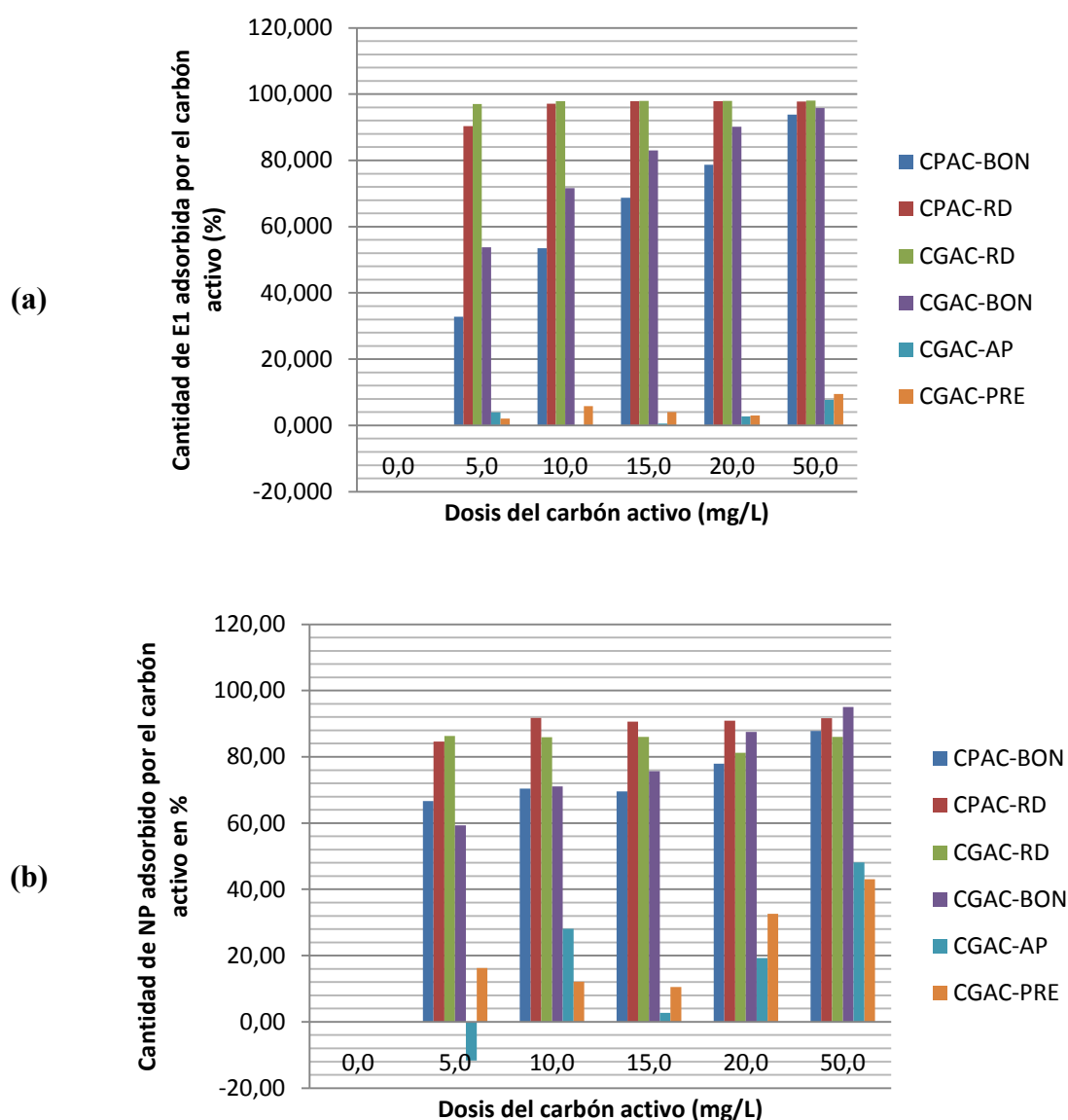


Figura 9.30 – Cantidad de analitos adsorbidos por los carbones activos, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas, con varias dosis de los carbones en agua ultra-pura, siendo medidas: (a) porcentaje de E1 frente a la dosis del carbón activo (mg/L), para la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L; y (b) porcentaje de NP frente a la dosis del carbón activo (mg/L), para la concentración inicial de NP igual a 75 µg/L.

Considerando la estrona en la Figura 9.30(a), el PAC-BON adsorbió el 32,78% con la menor dosis del carbón (5 mg/L), aumentando gradualmente hasta el 93,81% con 50 mg/L del carbón, que fue la mayor dosis aplicada. El PAC-RD adsorbió el 90,36% de la estrona con solamente 5,0 mg/L del carbón activo, aumentando hasta el 97,10 % con el incremento de la dosis de carbón a 10 mg/L, aumentando muy poco el porcentaje de adsorción hasta el 97,90 % con la dosis de 20 mg/L de carbón y disminuyendo a 97,77 % de adsorción con el incremento de la dosis de carbón activo a 50 mg/L. El GAC-BON adsorbió el 53,73% de la estrona con 5 mg/L del carbón, aumentando gradualmente la cantidad adsorbida hasta el 95,81 % de la estrona con 50 mg/L de carbón. El GAC-RD fue el que presentó el mayor porcentaje de adsorción inicial (97,03%) con la menor dosis del carbón (5,0 mg/L), aumentando el porcentaje de adsorción hasta el 98,00 % para la dosis de carbón de 15 mg/L, permaneciendo prácticamente inalterada hasta la dosis de 50 mg/L con 98,08 % con 50 mg/L del carbón. El GAC-AP y el GAC-PRE adsorbieron solamente el 7,71 % y 9,46 % de la concentración inicial de la estrona con la dosis de 50 mg/L de carbón activo, siendo por eso, descartados del tratamiento de agua para la estrona.

Considerando el nonilfenol en la Figura 9.30(b), los comportamientos de los carbones PAC-BON, GAC-BON, PAC-RD y GAC-RD prácticamente siguieron el mismo comportamiento de adsorción a los carbones con respecto a la estrona, pero con menor porcentaje de adsorción. El PAC-BON adsorbió el 66,60% del nonilfenol con la dosis de 5,0 mg/L, aumentando gradualmente la adsorción con el incremento de la dosis de carbón hasta el 87,84 % con 50,0 mg/L. El PAC-RD adsorbió el 84,62% del nonilfenol con 5,0 mg/L, sufriendo un incremento hasta el 91,75 % con la dosis de 10 mg/L, permaneciendo prácticamente inalterado hasta la dosis de 50 mg/L con 91,63 % de adsorción. El GAC-BON adsorbió el 59,34 % del NP, aumentando gradualmente la adsorción hasta el 95,05 % con 50,0 mg/L del carbón activo. El GAC-RD adsorbió el 86,25 % del NP con la menor dosis (5,0 mg/L), permaneciendo prácticamente constante a pesar del incremento del carbón, hasta la dosis de 50,0 mg/L con 85,97 % de adsorción. Los carbones GAC-AP y GAC-PRE presentaron un comportamiento extraño con adsorción máxima del 48,15 % y 43,03 % con la mayor dosis del carbón (50,0 mg/L) para el GAC-AP y GAC-PRE, respectivamente.

Basándose en estos datos de concentraciones adsorbidas ($\mu\text{g/L}$) y cantidad de analitos adsorbidos en porcentaje, obtenidos de los ensayos con los carbones activos en polvo y en grano, se pudo concluir que los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-BON y GAC-RD son los más adecuados para la adsorción de la estrona y del nonilfenol en agua ultra-pura, pues los carbones en grano GAC-AP y GAC-PRE presentaron muy poca adsorción de estos analitos, pudiendo ser prácticamente descartados en tratándose de la adsorción de la estrona.

Con estas constataciones, el próximo paso fue construir las isothermas de adsorción para cada uno de los cuatro carbones activos seleccionados (2 en polvo y 2 en grano), determinándose, primeramente, la cantidad de cada analito adsorbido, X , utilizando la ecuación [9.3], y calculando la cantidad de analito (estrona y nonilfenol) adsorbido por unidad de peso del carbón X/M , de acuerdo con la ecuación [9.4], propuestos por la Norma D3860-98 (ASTM,2003):

$$X = C_oV - CV \quad [9.3]$$

$$X/M = (C_0V - CV)/M \quad [9.4]$$

donde:

- X = Cantidad del analito adsorbido, μg ;
 C_0 = Concentración del analito antes del tratamiento con el carbón, $\mu\text{g/L}$;
 C = Concentración del analito después del tratamiento con el carbón, $\mu\text{g/L}$;
 V = Volumen de la muestra, L;
 M = Peso del carbón, mg; y
 X/M = Analito adsorbido por unidad de peso de carbón, $\mu\text{g/mg}$;

Así, aplicando las ecuaciones, se pudo obtener los valores presentados en las Tablas 9.7 (para la estrona) y 9.8 (para el nonilfenol), que fueron utilizados para la construcción de las gráficas de las isotermas de adsorción.

Tabla 9.7 – Valores obtenidos experimentalmente, utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción de la estrona por los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-RD y GAC-BON, de acuerdo con la Norma D-98 de la ASTM (2003).

$C_{\text{PAC-BON}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{PAC-RD}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{GAC-RD}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{GAC-BON}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)
1,333	0,130	0,166	0,315	0,054	0,355	0,823	0,190
0,923	0,105	0,050	0,165	0,039	0,180	0,504	0,125
0,620	0,090	0,038	0,115	0,036	0,120	0,301	0,100
0,424	0,080	0,036	0,085	0,037	0,090	0,176	0,080
0,123	0,040	0,038	0,030	0,035	0,040	0,075	0,030

* C = Concentración que permaneció en la solución después del tratamiento ($\mu\text{g/L}$)

** X/M = Estrona adsorbida por unidad de peso de carbón ($\mu\text{g/mg}$).

Tabla 9.8 – Valores obtenidos experimentalmente, utilizados para la construcción de las isotermas de adsorción del nonilfenol por los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-RD y GAC-BON, de acuerdo con la Norma D-98 de la ASTM (2003).

$C_{\text{PAC-BON}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{PAC-RD}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{GAC-RD}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)	$C_{\text{GAC-BON}}$ ($\mu\text{g/L}$)	X/M ($\mu\text{g/mg}$)
25,5500	10,190	4,2500	4,675	4,9900	6,260	18,5000	5,400
22,6250	5,390	2,2775	2,535	5,1000	3,120	13,1750	3,235
23,2500	3,550	2,5925	1,670	5,0850	2,085	11,0750	2,295
16,8750	2,980	2,5050	1,255	6,8000	1,475	5,7000	1,990
9,3000	1,345	2,3125	0,505	5,0900	0,625	2,2500	0,865

* C = Concentración que permaneció en la solución después del tratamiento ($\mu\text{g/L}$)

** X/M = Nonilfenol adsorbido por unidad de peso de carbón ($\mu\text{g/mg}$).

Con los datos de las Tablas 9.7 y 9.8, se construyó una gráfica Log de tres ciclos, con la concentración que permaneció en la solución después del tratamiento con el carbón activo, en $\mu\text{g/L}$, en la abscisa, y “X/M” (en $\mu\text{g/mg}$) en la ordenada. Los puntos fueron conectados y la concentración inicial “ C_0 ” del analito fue apuntada en el eje de las concentraciones. A partir de este valor “ C_0 ”, se hizo un trazado vertical hasta que la línea encontrara la

gráfica. En este punto, se hizo un trazado horizontal hasta que encontrara la ordenada. Este punto “ $(X/M)_{C_0}$ ” representa la cantidad de impureza adsorbida cuando el carbón está en equilibrio con la concentración influente y representa la capacidad última del carbón adsorber el adsorbato, de acuerdo con la Norma D3860-98 (ASTM, 2003).

Las isothermas de adsorción, según el modelo de Freundlich, para los carbones activos PAC-BON, PAC-RD, GAC-BON y GAC-RD, obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25°C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, considerando la estrona y el nonilfenol como contaminantes, se presentan en las Figuras 9.31 y 9.32, respectivamente. Y, las isothermas de adsorción, según el modelo de Langmuir, para los mismos carbones activos, en las mismas condiciones de ensayo, se presentan en las Figuras 9.33 y 9.34 para la estrona y para el nonilfenol, respectivamente.

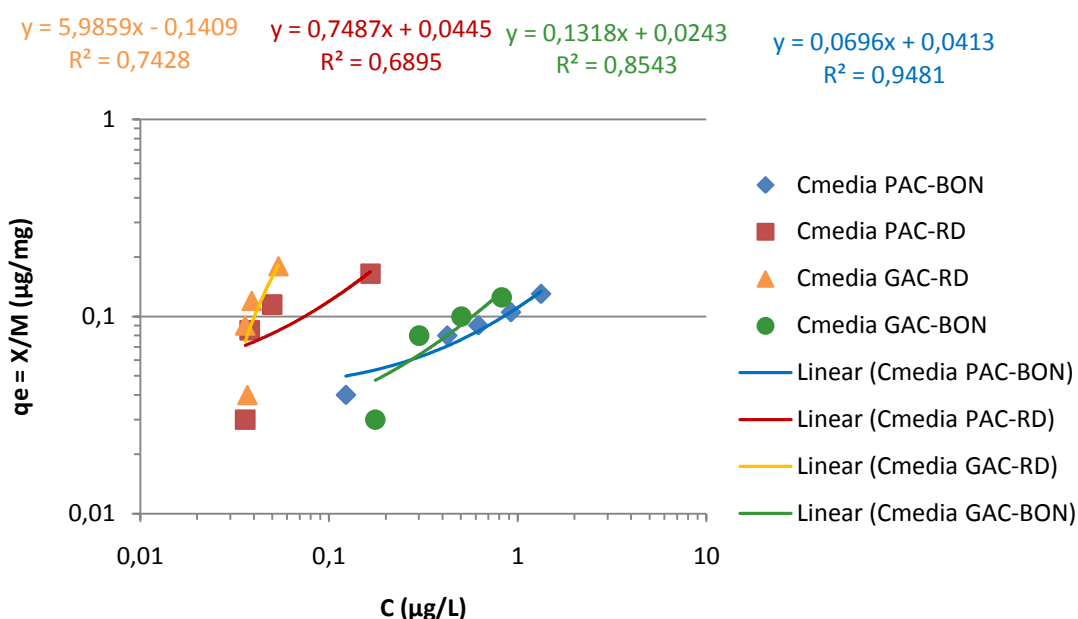


Figura 9.31 – Isothermas de adsorción, según Freundlich, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para la Estrona.

Con los datos obtenidos de las isothermas de adsorción (Figuras 9.31 a 9.34) se pudo calcular los valores de “k” y de “N” por la Isotherma de Freundlich y los valores de “ q_0 ” y de “b” por la isoterma de Langmuir, tanto para el PAC cuanto para el GAC. Estos parámetros sirven para dar una idea de la fuerza de adsorción del adsorbente con respecto al adsorbato.

Las Tablas 9.9 y 9.10 presentan los parámetros encontrados experimentalmente, tanto por las isothermas de Freundlich como por las de Langmuir para los carbones PAC-BON, PAC-RD, GAC-BON y GAC-RD, para la estrona y para el nonilfenol, respectivamente.

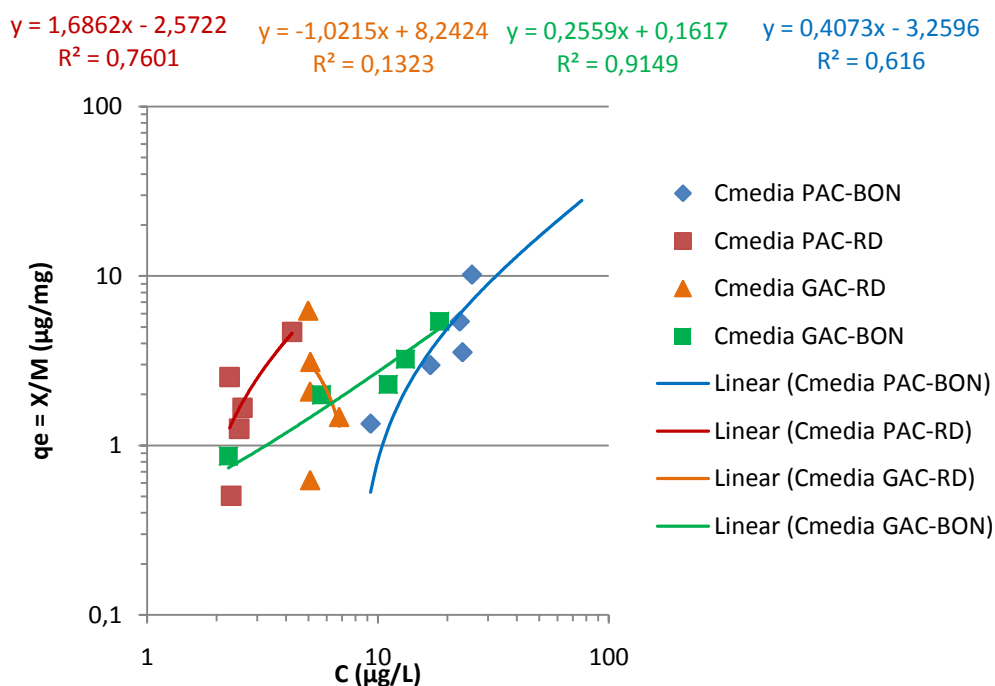


Figura 9.32 – Isotermas de adsorción, según Freundlich, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para el nonilfenol.

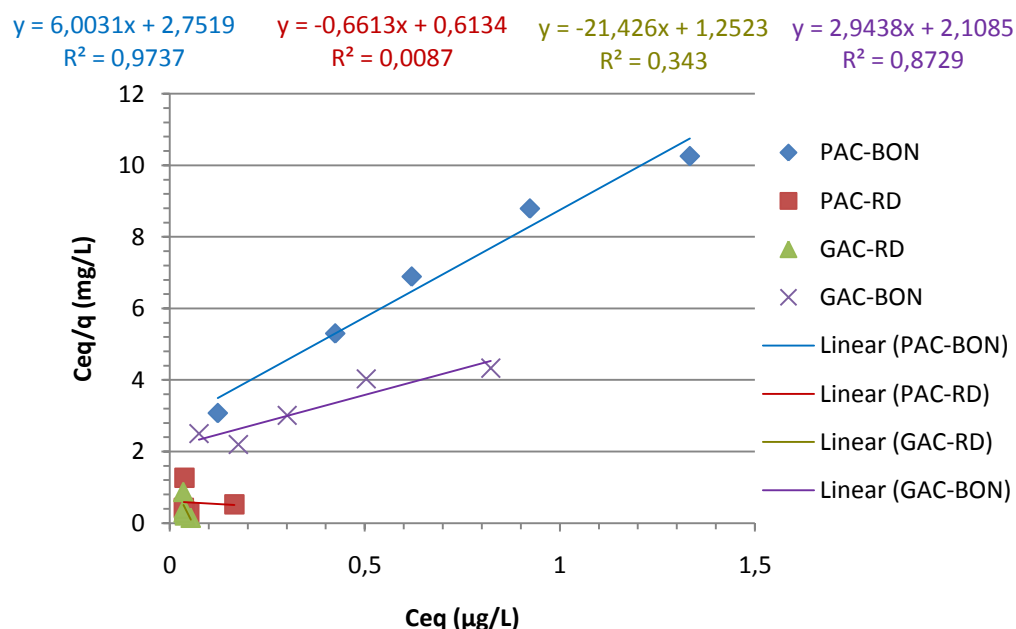


Figura 9.33 - Isotermas de adsorción, según Langmuir, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para la estrona.

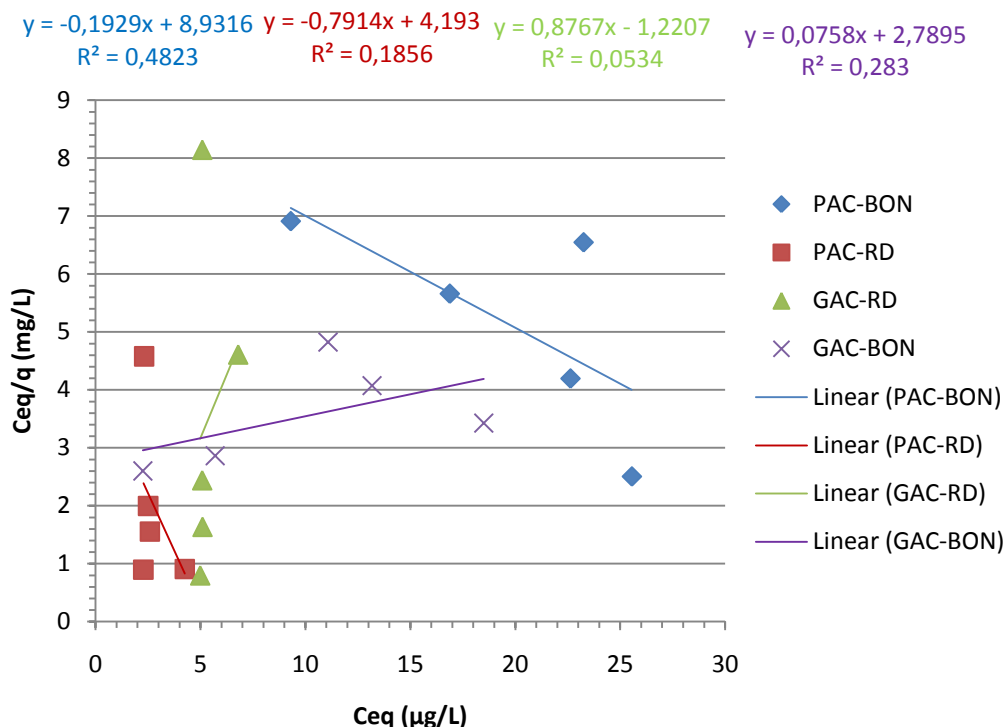


Figura 9.34 - Isothermas de adsorción, según Langmuir, para los carbones en polvo (PAC-BON y PAC-RD) y en grano (GAC-BON y GAC-RD), obtenidas utilizando el agua ultra-pura a 25 °C, durante el tiempo de contacto de 2 horas, para el nonilfenol.

Tabla 9.9 – Parámetros encontrados experimentalmente, por las isothermas de Freundlich y de Langmuir, para la estrona.

Carbón	Freundlich			Langmuir		
	K	N	R^2	q_0	b	R^2
PAC-BON	1,0998	14,3678	0,9481	0,1666	2,181	0,9737
GAC-BON	1,0575	7,5872	0,8543	0,3397	1,396	0,8729
PAC-RD	1,1079	1,3356	0,6895	-1,5122	-1,078	0,0087
GAC-RD	1,3832	0,1671	0,7428	-0,0047	-17,109	0,3430

Tabla 9.10 – Parámetros encontrados experimentalmente, por las isothermas de Freundlich y de Langmuir, para el nonilfenol.

Carbón	Freundlich			Langmuir		
	K	N	R^2	q_0	b	R^2
PAC-BON	1818,026	2,4552	0,6160	-5,1840	-0,0216	0,4823
GAC-BON	1,450	3,9078	0,9149	13,1926	0,0272	0,2830
PAC-RD	373,422	0,5930	0,7601	-1,2636	-0,1887	0,1856
GAC-RD	$175,74 \times 10^6$	-0,9789	0,1323	1,1406	-0,7182	0,0534

Según las isothermas de adsorción de Freundlich, los carbones que presentaron mejores coeficientes de correlación, con respecto a la estrona (Tabla 9.9), fueron el PAC-BON y el GAC-BON, con $R^2 = 0,9481$ y $R^2 = 0,8543$, respectivamente, contra los coeficientes de correlación del PAC-RD y GAC-RD ($R^2 = 0,6895$ y $R^2 = 0,7428$, respectivamente). En cuanto al nonilfenol (Tabla 9.10), la mejor correlación se quedó con el GAC-BON con R^2

= 0,9149. Los carbones en polvo no presentaron buena correlación, estando el PAC-BON con $R^2 = 0,616$ y el PAC-RD con $R^2 = 0,7601$.

Analizando las isothermas de adsorción para la estrona, según Langmuir (Tabla 9.9), el PAC-BON y el GAC-BON presentaron buenos coeficientes de correlación ($R^2 = 0,9737$ y $R^2 = 0,8729$, respectivamente), contra los pésimos coeficientes del PAC-RD y del GAC-RD ($R^2 = 0,0087$ y $R^2 = 0,343$, respectivamente). En cuanto al nonilfenol (Tabla 9.10), todos los carbones activos presentaron coeficientes de correlación inferiores a 0,50.

Los carbones activos que mejor se correlacionaron tanto con las isothermas de adsorción de Freundlich cuanto con las de Langmuir, considerando la adsorción de la estrona, fueron el PAC-BON y el GAC-BON. Para el nonilfenol, el modelo de isoterma que se adecuó fue el de Freundlich, con los mejores coeficientes presentados por el PAC-RD y por el GAC-BON.

Según Masschelein (1992) y AWWA (1990), “b” es la constante relacionada a la energía de adsorción y aumenta cuando la fuerza de adsorción aumenta el vínculo entre adsorbente y adsorbato. De acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente, obsérvese que se encontraron los mayores valores de “b” para los carbones activos PAC-BON y GAC-BON, adsorbiendo la estrona, indicando que, entre los carbones evaluados, estos dos carbones son los que presentaron un mayor vínculo de adsorción por este analito.

De esta manera, como las isothermas de adsorción, según Langmuir, no se correlacionaron bien para el nonilfenol, se optó por utilizar las isothermas de adsorción según Freundlich, que es el mismo modelo adoptado por la Norma D3860-98 de la ASTM, 2003.

A pesar de que los carbones activos de la empresa *Rio Deserto* (PAC-RD y GAC-RD) presentaran una buena capacidad de adsorción, ellos no se adecuaron a las isothermas de Freundlich, que fue el modelo elegido para este trabajo. Así, los carbones seleccionados para los tratamientos en escala de laboratorio son el PAC-BON y el GAC-BON, que además de presentar buena capacidad de adsorción, se adecuaron a las isothermas de Freundlich.

Habiendo adoptado el modelo de la isoterma de Freundlich y los carbones activos PAC-BON y GAC-BON, de acuerdo con los experimentos realizados en escala de laboratorio, se pudo obtener las dosis de los carbones utilizando las Figuras 9.35 y 9.36, para el nonilfenol y la estrona, respectivamente, observando los valores de “ q_{eo} ” en las gráficas de las isothermas.

Como el valor de “ q_{eo} ” para la concentración inicial de nonilfenol igual a 75 $\mu\text{g/L}$ fue de 19 $\mu\text{g/mg}$ para el GAC-BON y de 28 $\mu\text{g/mg}$ para el PAC-BON, de acuerdo con la Figura 9.35 y el valor de “ q_{eo} ” para la concentración inicial de estrona igual a 2,5 $\mu\text{g/L}$ fue de 0,33 $\mu\text{g/mg}$ para el GAC-BON y de 0,22 $\mu\text{g/mg}$ para el PAC-BON, de acuerdo con la Figura 9.36, todos en 500 ml de agua ultra-pura a la temperatura de 25°C; y “ q_{eo} ” es la carga máxima del carbón para la concentración inicial del disruptor endocrino considerado; de esta manera se pudo obtener la dosis adecuada para la adsorción del nonilfenol y de la estrona, con respecto a cada carbón activo, haciendo la suma de la dosis obtenida para cada disruptor endocrino evaluado separadamente, para intentar resguardar un posible problema de competición entre ellos, quedando 30 mg/L del PAC-BON y 24

mg/L del GAC-BON para adsorber ambos los analitos, en el agua a 25°C por el tiempo de contacto de 2 horas.

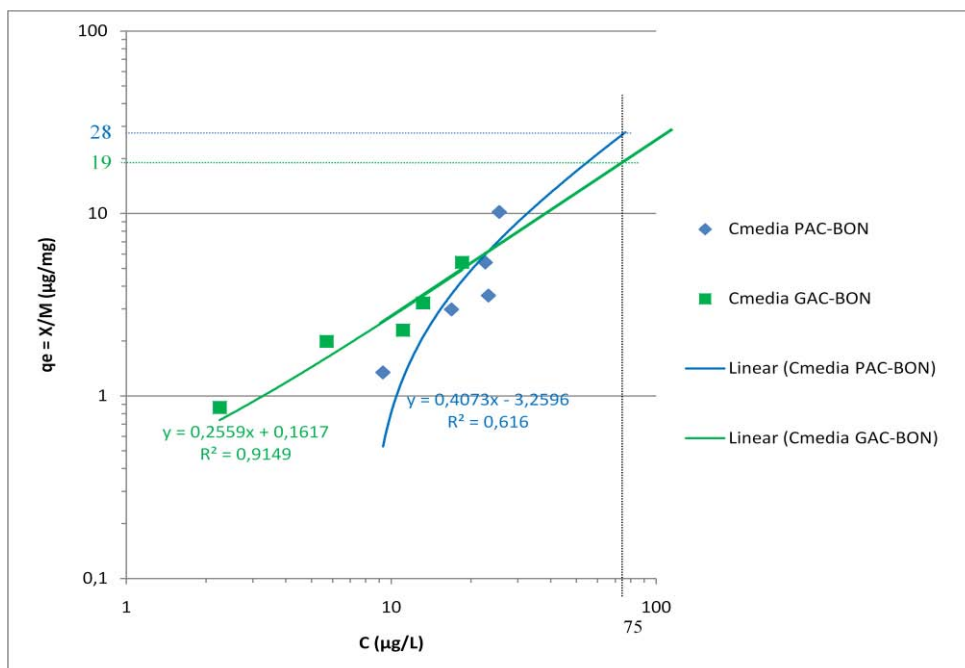


Figura 9.35 – Isoterma de adsorción, según el modelo de Freundlich, para el PAC-BON y el GAC-BON adsorbiendo el nonilfenol, en 500 ml de agua ultra-pura, a la temperatura de 25 °C, con los respectivos valores de “ q_{eo} ” para el “ C_o ” = 75 $\mu\text{g}/\text{L}$.

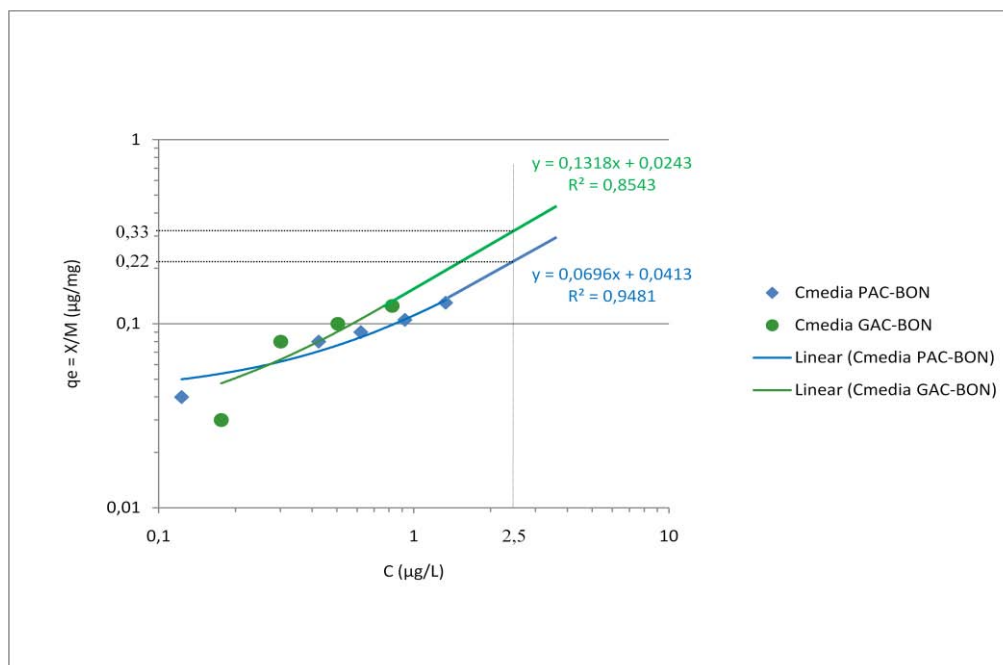
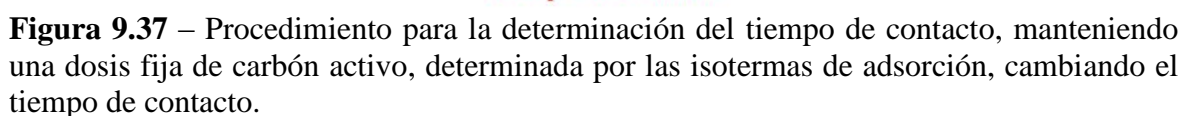


Figura 9.36 – Isoterma de adsorción, según el modelo de Freundlich, para el PAC-BON y el GAC-BON adsorbiendo la estrona, en 500 ml de agua ultra-pura, a la temperatura de 25 °C, con los respectivos valores de “ q_{eo} ” para el “ C_o ” = 2,5 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Una cuestión tan importante como la dosis del carbón para obtener la adsorción deseada, es el tiempo de contacto entre el carbón activo y el adsorbato. Por esta razón, se han hecho los experimentos para determinar el tiempo de contacto adecuado para la adsorción de los contaminantes por los carbones activos (PAC-BON y GAC-BON, aisladamente), sometiendo una misma concentración inicial del analito y del adsorbente (determinado en la etapa anterior, siendo 30 mg/L de PAC-BON y 24 mg/L de GAC-BON) a la agitación, en diferentes tiempos, y pudiendo determinar el mejor tiempo de contacto para la adsorción de la estrona y del nonilfenol por los carbones. Los tiempos experimentales fueron: 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 1 h, 1,5 h, 2,0 h, 2,5 h, 3,0 h, 4,0 h, 6,0 h, 12,0 h y 24 h, de acuerdo con la Figura 9.37.

Después de cada tiempo de contacto estipulado, el carbón fue separado de la solución conteniendo el analito, por medio de la filtración a vacío, con membrana de 0,45 μm (*Millipore*) y la muestra filtrada fue nuevamente sometida a los análisis cromatográficos conforme el subtítulo 9.1.4.

Finalmente, se ha determinado el mejor tiempo de contacto para la adsorción de cada disruptor endocrino, por el PAC y por el GAC seleccionados, mediante los análisis de los resultados obtenidos en estos experimentos.



Los resultados obtenidos en los ensayos para la determinación del tiempo de contacto para la adsorción de la estrona y del nonilfenol por los carbones activos en polvo (PAC-BON) y en grano (GAC-BON), siguiendo los procedimientos descritos en este subtítulo, se presentan en las Figuras 9.38 (a, b, c y d), para el PAC, y 9.39 (a, b, c y d), para el GAC, tanto en concentración ($\mu\text{g/L}$) como en porcentaje (%).

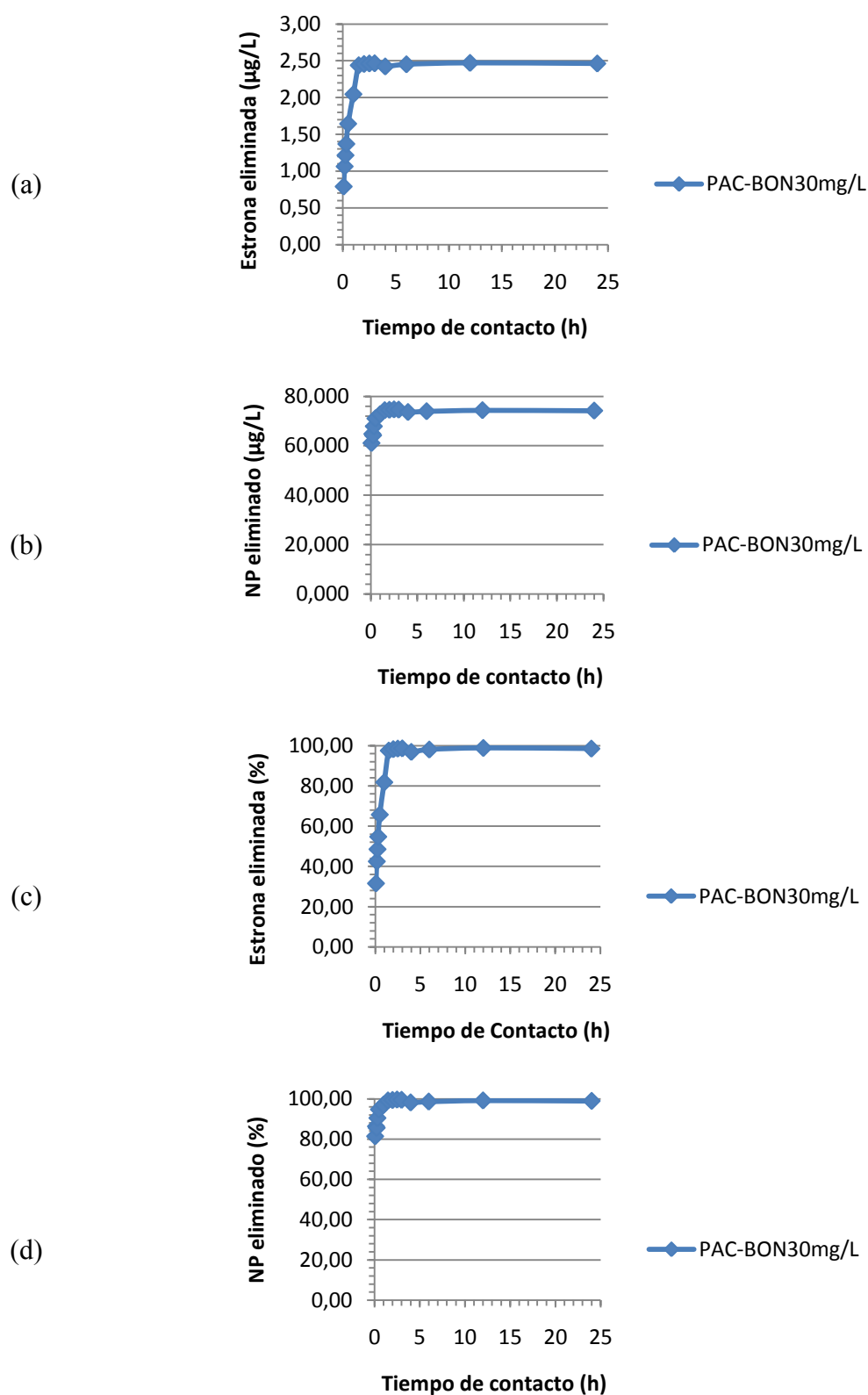


Figura 9.38 – Cuantidades de (a) E1 (en µg/L); (b) NP (en µg/L); (c) E1 (en %) y (d) NP (en %) eliminados por 30 mg/L del PAC-BON, en 500 ml de agua ultra-pura, a 25 °C de temperatura, considerando la concentración inicial de E1 igual a 2,5 µg/L y de nonilfenol igual a 75 µg/L.

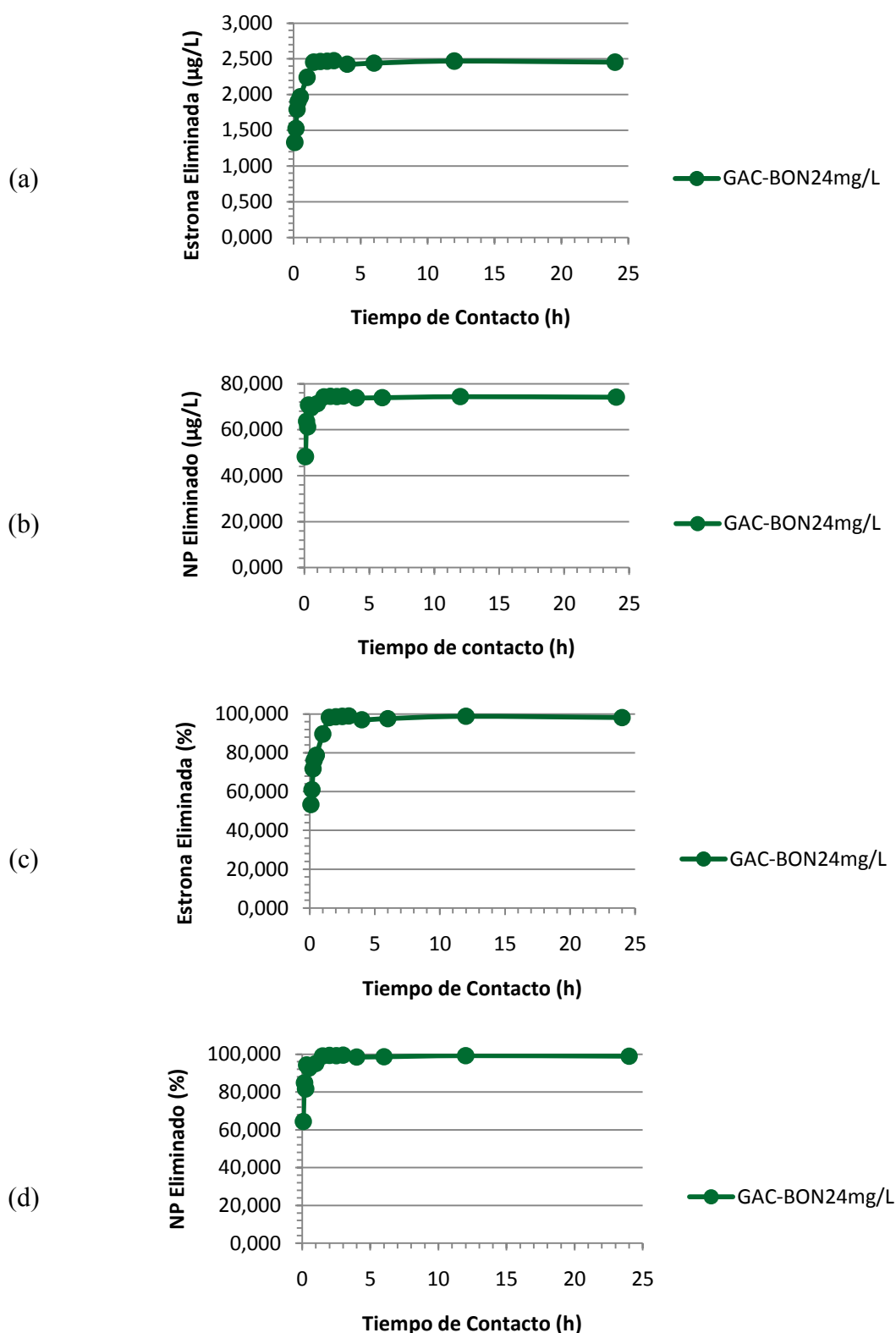


Figura 9.39 – Cuantidades de (a) E1 (en $\mu\text{g/L}$); (b) NP (en $\mu\text{g/L}$); (c) E1 (en %) y (d) NP (en %) eliminados por 24 mg/L del GAC-BON, en 500 ml de agua ultra-pura, a 25 °C de temperatura, considerando la concentración inicial de E1 igual a 2,5 $\mu\text{g/L}$ y de nonilfenol igual a 75 $\mu\text{g/L}$.

El tiempo de contacto adoptado para eliminar, tanto el nonilfenol como la estrona, por el PAC-BON, utilizando la dosis de 30 mg/L en 500 ml de agua ultra-pura a 25°C de temperatura, de acuerdo con la Figura 9.38, es de 2:00 h. En este tiempo de contacto se consiguió eliminar 2,46 µg/L de E1 y de 74,52 µg/L de NP, correspondiendo a 98,25 % de E1 y a 99,37 % de NP.

De acuerdo con la Figura 9.39, el tiempo de contacto adoptado para eliminar, tanto el nonilfenol como la estrona por el GAC-BON, utilizando la dosis de 24 mg/L en 500 ml de agua ultra-pura, es de 2:00 h. En este tiempo de contacto se consiguió eliminar 2,46 µg/L de E1 y 74,51 µg/L de NP, correspondiendo a 98,50 % y 99,34 % de E1 y de NP, respectivamente.

Para los tratamientos utilizando el agua ultra-pura y el agua superficial del Río *João Leite*, la dosis de carbón activo en polvo (PAC-BON) adecuada fue de 30 mg/L para el tiempo de contacto de 2,0 h; mientras que para el carbón activo en grano (GAC-BON), la cantidad encontrada en la isoterma de adsorción fue de 24 mg/L y el tiempo de contacto también fue de 2,0 h. Estos tratamientos se describen en el subtítulo 9.1.5.3 a continuación.

9.1.5.3 – Tratamientos con los carbones activos en polvo (PAC) y en grano (GAC)

Para los tratamientos del agua ultra-pura y del agua superficial del Río *João Leite*, previamente contaminadas con nonilfenol y estrona, utilizando los carbones activos en polvo y en grano, a escala de laboratorio, se han utilizado los equipos y materiales descritos en el subtítulo 9.1.5.3.1 y seguido los procedimientos descritos en el subtítulo 9.1.5.3.2 para el PAC y en el subtítulo 9.1.5.3.3 para el GAC.

Con estos tratamientos, se pudo evaluar la eficiencia de eliminación de cada analito, utilizando cada carbón (en polvo y en grano), separadamente, haciendo un análisis estadístico de los resultados y, posteriormente, se pudo hacer la comparación de la eficiencia de estos tratamientos (utilizando el PAC y el GAC) con los tratamientos utilizando las membranas de UF y de NF y con el tratamiento convencional, para eliminar el nonilfenol y la estrona del agua, cuyos resultados se presentan en el Capítulo 10 de esta tesis.

9.1.5.3.1 – Equipos y materiales para los tratamientos con el PAC y el GAC

Para los tratamientos del agua superficial del Río *João Leite* y del agua ultra-pura con carbón activo, en escala de laboratorio, se utilizó el carbón en polvo (PAC) y en grano (GAC), que presentó la mejor adsorción de los disruptores endocrinos estudiados (nonilfenol y estrona), según las isotermas de adsorción presentadas en este Capítulo, que fueron los carbones activos de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda* (PAC-BON y GAC-BON, en polvo y en grano, respectivamente).

Para estos tratamientos, se han utilizado los siguientes materiales y equipos:

- Agitador *jar test* con 6 sitios, marca Ética (Figura 9.23), para realizar la agitación y mantener el PAC en suspensión, en la velocidad de 190 rpm (la misma rotación empleada en la mezcla rápida en el tratamiento convencional a escala de laboratorio en SANEAGO);

- Botella de vidrio transparente de 3000 ml cubierta con hoja de papel aluminio para el tratamiento del agua con el PAC (Figura 9.40);
- Una columna de vidrio con 19 mm de diámetro interno y con longitud de 50 cm, para contener el GAC (construida para este trabajo), presentando una tapa inferior de silicona con un agujero y un tubo para salida del agua. Sobre esta tapa (tapón de silicona) se puso lana de vidrio con dos objetivos: evitar el contacto directo del carbón en grano con la silicona y evitar el atasco de la salida del filtro, de acuerdo con la Figura 9.41;
- Carbón activo en polvo (PAC-BON) y en grano (GAC-BON) de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda*;
- Membrana de filtración de ester de celulosa de 0,45 μm con 47 mm de diámetro (*Millipore*);
- Embudo de Buckner de vidrio de *Millipore*, modelo: XX1004700, para filtro en forma de disco con 47 mm de diámetro acoplado a un Kitazato y a una bomba para filtración a vacío Prismatec, modelo 132B, tipo: 2 VC, n° serie: 2064/06, motor: $\frac{1}{4}$ CV, 1720 rpm, 0,18 KW, conforme Figura 9.24(b);
- Balanza analítica con precisión de 0,1 mg, modelo AE 160 de la marca Mettler, de acuerdo con la Figura 9.24(a);
- Nonilfenol y estrona como contaminantes en las concentraciones iniciales de 75 $\mu\text{g/L}$ y 2,5 $\mu\text{g/L}$, respectivamente;
- El agua ultra-pura especificada anteriormente;
- El agua superficial del Río *João Leite*;
- Los demás utensilios de laboratorio.



Figura 9.40 – Botella de vidrio transparente de 3000 ml, cubierta con hoja de papel aluminio para el tratamiento del agua superficial con el PAC.

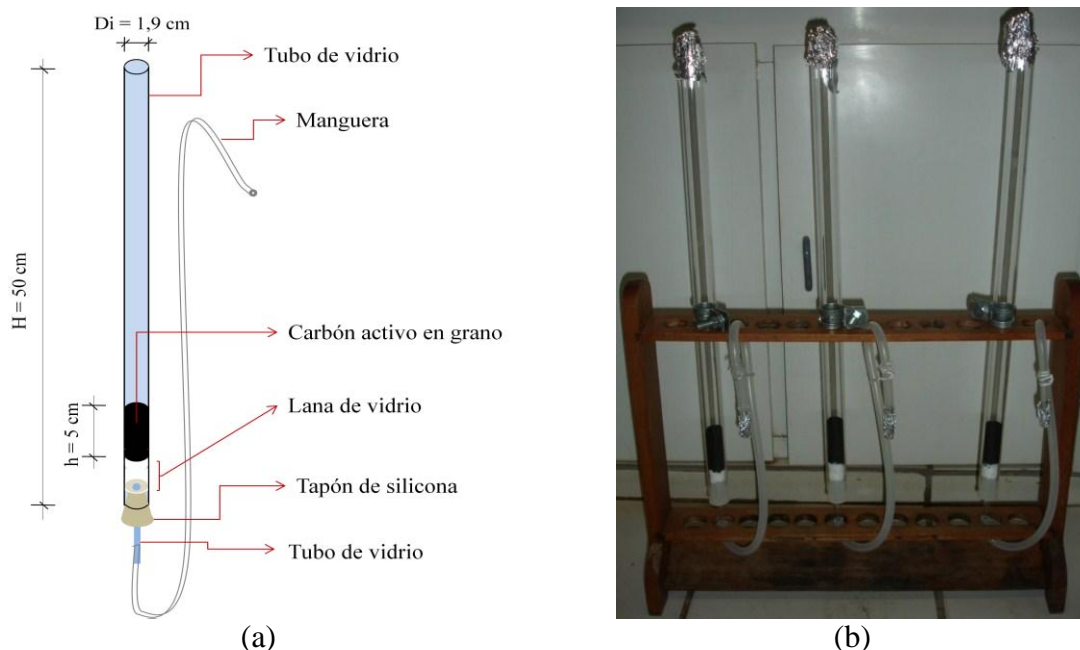


Figura 9.41 – (a) Esquema de la columna de filtración en vidrio para el tratamiento del agua con el carbón activo en grano y (b) Fotografía de la columna de filtración en vidrio para el tratamiento del agua con el carbón activo en grano.

Los procedimientos para los tratamientos del agua, utilizando el carbón activo en polvo y en grano, se describen en los subtítulos 9.1.5.3.2 y 9.1.5.3.3, respectivamente.

9.1.5.3.2 – Procedimientos para los tratamientos del agua con carbón activo en polvo

Para los tratamientos del agua superficial y del agua ultra-pura, la dosis determinada por la isoterma de adsorción para el carbón activo en polvo (PAC) fue de 30 mg/L y el tiempo de contacto ideal fue de $2,0 \text{ h}$.

Con estos datos, se hicieron los tratamientos siguiendo las etapas indicadas a continuación, acompañando los esquemas generales de las Figuras 9.4 y 9.7 y las etapas de las Figuras 9.5 y 9.6 (utilizando el agua ultra-pura) y de las Figuras 9.8, 9.9 y 9.10 (utilizando el agua superficial).

- Antes de los ensayos, el carbón activo fue lavado con el agua ultra-pura, secado a la temperatura de 150°C por 3 horas (ASTM – D3860-98, 2003) (Figura 9.27) y almacenado en una desecadora en presencia de gel de sílice;
- Las membranas de $0,45 \mu\text{m}$ de ester de celulosa (*Millipore*) para filtración de las muestras que serían analizadas por HPLC/MS/MS fueron mojadas con agua ultra-pura antes de la filtración;
- Se sacó 10 mL del agua total (34 litros del agua superficial o $6,5 \text{ litros}$ del agua ultra-pura, previamente contaminadas con $2,5 \mu\text{g/L}$ de estrona y con $75 \mu\text{g/L}$ de nonilfenol) para cuantificar las concentraciones iniciales de los disruptores endocrinos, haciendo los debidos análisis cromatográficos;
- Se añadió la cantidad de carbón en polvo (30 mg/L), de acuerdo con el resultado obtenido de las isotermas de adsorción, y después se puso el $2,75 \text{ L}$ del agua

contaminada del Río *João Leite* o 200 mL del agua ultra-pura contaminada en cada jarro del *jar test*;

- Después del tiempo de contacto ideal (2,0 h) para la adsorción, manteniendo los jarros en agitación (190 rpm), para garantizar la suspensión del PAC, las muestras fueron puestas en botellas separadas, de color ámbar, para los posteriores tratamientos (tratamiento convencional y tratamiento con membranas de ultrafiltración y de nanofiltración) y solamente una pequeña porción fue filtrada con los filtros de 0,45 µm (*Millipore*) y puestas en botellas de 20 ml, de color ámbar, almacenadas a 4°C y debidamente protegidas de la luz, hasta los análisis con HPLC/MS/MS;
- De cada botella conteniendo 2,75 L de agua tratada con el PAC, 2 L se destinaron al tratamiento convencional, 500 mL se destinaron al tratamiento con membrana de ultrafiltración (UF) y posterior membrana de nanofiltración (NF) (250 ml cada) y el restante fue separado en botellas de vidrio de color ámbar, de varias capacidades, para las mediciones de los demás parámetros de la calidad del agua;
- Los análisis cromatográficos con HPLC/MS/MS se realizaron en el plazo máximo de 48 h, de acuerdo con Gomes et al. (2003) y López de Alda y Barceló (2000), en el LANAGRO/GO - *Laboratorio Nacional Agropecuario – Goiás*;
- Las medidas de turbidez, color, temperatura, pH, conductividad y alcalinidad fueron realizadas antes y después de los tratamientos, en la propia ETA (SANEAGO), donde se hicieron los tratamientos de agua;
- El recuento de bacterias, los análisis de coliformes totales y de *Escherichia coli* y la cuantificación de aluminio residual se hicieron en el Laboratorio de Análisis de Agua de SANEAGO- *Saneamento de Goiás S.A*;
- La cuantificación de estreptococos se hizo en el laboratorio *Aqualit Tecnologia em Saneamento SC*; y
- La medida de carbono orgánico total se hizo en el laboratorio de la empresa *HalexIstar Indústria Farmacêutica Ltda.*

Los resultados de estos ensayos están presentados y discutidos en el Capítulo 10 de esta tesis.

9.1.5.3.3 – Procedimientos para los tratamientos del agua con carbón activo en grano

Después de la elección del carbón activo en grano y de la determinación de la dosis que más adsorbió los disruptores endocrinos estudiados, con base en las isothermas de adsorción, se construyó una columna de vidrio con 19 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud (Figura 9.41).

La dosis determinada por la isoterma de adsorción para los tratamientos del agua superficial y del agua ultra-pura, para el carbón activo en grano (GAC-BON), fue de 24 mg/L y el tiempo de contacto ideal fue de 2,0 h.

Con el resultado obtenido de las isothermas de adsorción, se calculó, primeramente, la tasa volumétrica y la tasa de uso del carbón, utilizando las ecuaciones [9.5] y [9.6], considerando los valores expuestos en la Tabla 9.11, a continuación.

$$TV = \frac{q_{eo} \cdot \rho_c}{(C_o - C_e)} \quad [9.5]$$

y

$$TU = \frac{C_o - C_e}{q_{eo}} \quad [9.6]$$

donde:

TV = Tasa volumétrica (litros de agua tratada por litro de carbón);

TU = Tasa de uso del carbón (gramos de GAC por litro de agua);

 q_{eo} = Capacidad de adsorción en relación a la concentración inicial (mg/g); C_o = Concentración inicial (mg/L); C_e = Concentración del efluente (mg/L); y ρ_c = Masa específica aparente del GAC (g/L).

Tabla 9.11 – Valores obtenidos experimentalmente para el carbón activo en grano (GAC-BON), de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*, considerando la adsorción del nonilfenol y de la estrona en agua ultra-pura a 25 °C.

Parámetros	Nonilfenol	Estrona
q_{eo}	18 µg/mg = 18 mg/g	0,45 µg/mg = 0,45 mg/g
ρ_c	650 g/L	650 g/L
C_o	75 µg/L	2,5 µg/L
C_e	0,729 µg/L	0,046 µg/L

De esta manera, las tasas volumétricas (TV), en litros de agua tratada por litro de carbón, y las tasas de uso del carbón (TU), en gramos de GAC por litro de agua, se quedaron con los valores presentados en la Tabla 9.12, considerando la adsorción aislada del nonilfenol, de la estrona y la adsorción de los dos contaminantes a la vez.

Tabla 9.12 – Valores de la TV (tasa volumétrica) y de la TU (tasa de uso del carbón), obtenidos utilizando las ecuaciones [9.5] y [9.6] y los valores expuestos en la Tabla 9.11, obtenidos experimentalmente.

Tasas calculadas	Nonilfenol (NP)	Estrona (E1)	NP + E1
TV (litros de agua por litro de carbón)	157.531,203	119.193,154	276.724,357
TU (gramos de carbón por litro de agua)	$4,125 \times 10^{-3}$	$5,453 \times 10^{-3}$	$9,579 \times 10^{-3}$

Con el valor de la tasa de uso del carbón (TU) para los dos contaminantes a la vez, se determinó la masa del GAC (m_{GAC}), en gramos, posibilitando determinar el volumen de la columna del filtro (V_b), en litros, utilizando la ecuación [9.7] a continuación:

$$\rho_{GAC} = \frac{m_{GAC}}{V_b} \quad [9.7]$$

donde el valor obtenido, utilizando los valores de $\rho_{GAC} = 650 \text{ g/L}$ y la masa del GAC igual a $9,579 \times 10^{-3} \text{ g}$, fue de $V_b = 1,47369 \times 10^{-5} \text{ litros}$, que corresponde a $V_b = 0,01473 \text{ cm}^3$.

Conociendo que el diámetro interno de la columna es de 19 mm, que el volumen de la capa de carbón activo es igual a $0,01473 \text{ cm}^3$ y que el área transversal de la columna es igual a $2,835 \text{ cm}^2$, entonces la altura de la columna de carbón activo es de $5,195 \times 10^{-3} \text{ cm}$, siendo esta altura impracticable para un filtro con carbón activo.

Así, se optó por utilizar la altura de la capa del GAC igual a 5 cm, para obtener la tasa de flujo aproximadamente igual a 30 ml/min, basándose en trabajos publicados como el de Paune et al. (1998), calculando el tiempo de contacto en la columna de adsorción (EBCT) y la tasa de flujo verdadera para esta columna.

Como el tiempo de contacto en la columna de adsorción (EBCT) se define como la razón entre el volumen del filtro (vacío) o de la columna vacía (ocupada por el GAC) y la tasa de flujo volumétrica del agua que pasa por el carbón, ecuación [9.8], pudiendo también ser calculado dividiendo la profundidad del GAC por la velocidad lineal del agua fluyendo a través de la capa de carbón, ecuación [9.9], según AWWA, ASCE (1997), AWWA (1990) y Masschelein (1992), se optó por utilizar la ecuación [9.8], encontrando el valor de 29,05 segundos para el EBCT, sabiendo que la altura de la capa de carbón es de 5 cm, con el volumen correspondiente igual a $14,176 \text{ cm}^3$ y la tasa de flujo (Q), medida experimentalmente, es de $0,488 \text{ cm}^3/\text{s}$, que equivale a 29,27 mL/min.

$$EBCT = \frac{V}{Q} \quad [9.8]$$

o

$$EBCT = \frac{L_{Bed}}{Q/A} = \frac{L_{Bed}}{velocidad} \quad [9.9]$$

donde:

V = Volumen del carbón a granel en el contactor o volumen del filtro vacío (cm^3);

Q = Tasa de flujo volumétrica en el contactor (cm^3/s);

L_{Bed} = Profundidad de la capa (cm); y

A = Área de la columna (cm^2).

Con la finalidad de analizar la relación entre la altura de la columna y el volumen de agua tratada con el EBCT correspondiente, manteniendo la tasa de flujo (Q) fija e igual a $0,488 \text{ cm}^3/\text{s}$, se pudo construir la Tabla 9.13, obteniendo los valores del volumen de carbón (V), de la masa del carbón (m_{GAC}), del volumen de agua que puede ser tratada (Vol) y del EBCT correspondiente, para cada altura de la columna de GAC considerada. El volumen de agua tratada, en litros (L), para un EBCT dado se calcula utilizando la ecuación [9.10]:

$$\text{Volumen de agua tratada, L} = \frac{\text{masa del GAC para un EBCT dado}}{\text{tasa de uso del GAC}} \quad [9.10]$$

Tabla 9.13 – Relación entre la altura de la capa de carbón activo en grano con el EBCT, para una tasa de flujo fija y el volumen de agua tratada.

h (cm)[*]	V (cm³)[◇]	m_{GAC} (g)^Δ	Vol (L)[□]	EBCT (s)[♦]
0,1	0,2835	0,184	19,21	0,581
0,5	1,4180	0,922	96,25	2,906
1,0	2,8350	1,843	192,40	5,809
2,0	5,6700	3,685	384,69	11,618
3,0	8,5050	5,528	577,09	17,428
4,0	11,3400	7,371	769,49	23,238
5,0	14,175	9,214	961,89	29,050
6,0	17,010	11,056	1154,19	34,856

* h = altura de la capa; ◇ V = volumen de GAC en la columna; Δ m_{GAC} = masa del GAC en la columna; □ Vol = volumen de agua que puede ser tratada; ♦ EBCT = tiempo de contacto en la camada de adsorción.

Como la cantidad de carbón a ser colocada en la unidad de adsorción se define por el diseño del EBCT juntamente con el diseño de la tasa de flujo; se puede variar el EBCT haciendo cambios en la profundidad de la capa para un flujo constante, como en la Tabla 9.13, o cambiando el flujo y manteniendo la profundidad de la capa constante (AWWA, ASCE, 1997). Como estamos manteniendo el flujo constante e igual a 0,488 cm³/s, para una altura de la columna igual a 5 cm, el EBCT será de 29,05 segundos, como en los cálculos anteriores.

Con estas dimensiones de columnas de GAC, se pudo realizar tanto los ensayos con las muestras del agua sintética, como con las aguas del Río *João Leite*, previamente contaminadas con estrona y con nonilfenol.

Los ensayos con el agua sintética (ultra-pura) se realizaron directamente en las columnas, de acuerdo con el esquema general de la Figura 9.4 y con la etapa (5) de la Figura 9.6. Los ensayos con el agua superficial del Río *João Leite* también utilizaron las columnas y siguieron el esquema general de la Figura 9.7 y las etapas (2) y (5) de las Figuras 9.8 y 9.9, respectivamente.

En la etapa (2) del tratamiento del agua superficial, el agua pasó, primeramente por el tratamiento convencional para después pasar por la columna de GAC. Ya en la etapa (5), el agua del Río *João Leite*, previamente contaminada, pasó directamente en la columna de carbón activo en grano. Considerando el agua ultra-pura contaminada con la estrona y con el nonilfenol, el tratamiento consistió en pasar el agua directamente en la columna del GAC.

Tanto para el ensayo con el agua ultra-pura como con el agua superficial, se utilizó cada columna de GAC dos veces, sin cambiar el carbón activo, pues, de acuerdo con la Tabla 9.13, el volumen de agua que puede ser tratada con la cantidad de GAC existente en la columna, manteniendo los parámetros calculados, es de 961,89 litros de agua. Por esta razón se pudo aprovechar el carbón activo de cada columna dos veces (a pesar de que los cálculos indicaron la posibilidad de tratar un volumen de agua mucho mayor).

Antes de los ensayos, el GAC fue lavado en agua ultra-pura (Figura 9.27(a)) para sacar los finos, secado por 3 horas a 150°C (Figura 9.27(b)) y almacenado en una desecadora.

Los resultados de estos ensayos están presentados y discutidos en el Capítulo 10 de esta tesis.

La próxima tecnología de tratamiento se refiere al tratamiento convencional, comprendido por coagulación, floculación, sedimentación y filtración, conforme se expone en el subtítulo 9.1.6.

9.1.6 – Ensayos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración

Los ensayos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración se han realizado adoptando la tradicional metodología de *jar test*, conforme está descrita por varios investigadores, incluyendo Di Bernardo et al. (2002).

Los equipos, materiales y procedimientos para la realización de los ensayos para el tratamiento del agua del Río *João Leite*, previamente contaminada con nonilfenol y estrona, objetivando la eliminación de los contaminantes, se describen en el subtítulo 9.1.6.1 a continuación.

9.1.6.1 – Equipos, materiales y procedimientos

Para los ensayos de coagulación/floculación, sedimentación y filtración, se han utilizado:

- Un agitador *jar test* con 6 sitios, marca Ética, dotado de 6 posiciones para la mezcla y con control de rotación de las paletas agitadoras (control de gradiente de velocidad), ilustrado en la Figura 9.42. Hubo la necesidad de cambiar los jarros de acrílico por botellas de vidrio para evitar el contacto del nonilfenol con el acrílico durante todo el tratamiento.
- 2,0 litros de agua del Río *João Leite* como muestra en cada jarro, en un total de 12,0 litros de agua para cada ensayo;
- Filtro de arena constituido de una columna de vidrio de 19 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud, rellena con 15 cm de arena, de acuerdo con la Figura 9.43;
- Los parámetros operacionales utilizados por la Estación de Tratamiento de Agua (ETA) *Jaime Câmara* de la empresa *SANEAGO – Saneamento de Goiás S.A.*, cuyos valores son compatibles con los recomendados por la Norma Brasileña sobre diseño de Estaciones de Tratamiento de Aguas (ETAs), que son:

1) Mezcla rápida:

Gradiente = 450 s^{-1} o rpm;

Adición de sulfato de aluminio = 2,0 %;

Tiempo de contacto = 20 s;

Reducción del gradiente a 190 rpm;

Adición del polímero (polielectrólito) = 0,01 %;

Tiempo de contacto = 1 min.

2) Floculación:

Gradiente = 32 s^{-1} ;

Tiempo de contacto = 20 min.

3) Sedimentación:

Gradiente = cero;

Tiempo = 5 min.

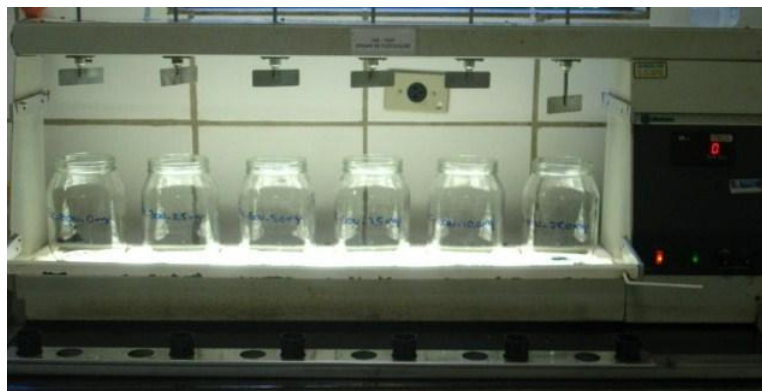


Figura 9.42 – Agitador *jar test* con 6 sitios, marca Ética.

- Después del tiempo destinado a la sedimentación, las muestras de agua clarificadas pasaron por el filtro de arena y se han recogido muestras para los análisis cromatográficos, según el subtítulo 9.1.4, para la continuidad de los experimentos y para las demás mediciones de los parámetros de calidad del agua, en botellas mostradas en la Figura 9.45.
- Como se trata de botellas de vidrio en el *jar test* y lo mejor es sacar las muestras más o menos del medio de estas botellas (para no sacar el sedimento), se ha utilizado una pipeta de 100 ml para coleccionar el agua pasada por el tratamiento convencional, como en la Figura 9.44.

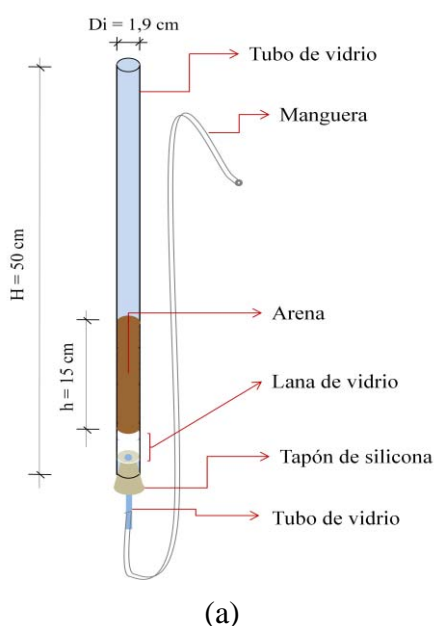


Figura 9.43 – (a) Esquema del filtro de arena constituido de una columna de vidrio de 19 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud, relleno de 15 cm de arena; (b) Fotografía del filtro de arena.

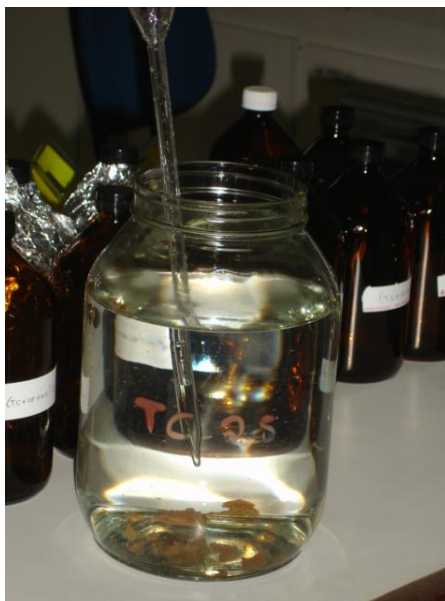


Figura 9.44 – Fotografía de la toma de muestras del agua superficial después del tratamiento convencional, con la ayuda de una pipeta de 100 ml.



Figura 9.45 – Botellas de vidrio de color ámbar con capacidades de 20 ml, 100 ml, 200 ml y 500 ml para la toma de muestras de los experimentos para posteriores análisis.

Para realizar los experimentos, se ha utilizado el coagulante sulfato de aluminio (2 %) y el polielectrólito (0,01 %) como colaborador de la coagulación. La elección de este coagulante se basa en el hecho de ser el coagulante más utilizado en Brasil y también porque se utiliza en SANEAGO.

Para la filtración, se construyó un filtro de vidrio con diámetro interno de 19 mm para contener la capa de arena con un espesor de 15 cm. En la parte inferior del filtro se utilizó un tapón de silicona, con un tubo en vidrio para la salida del agua. Sobre el tapón de silicona se puso lana de vidrio de manera que la arena no entrase en contacto con el tapón (Figura 9.43).

De acuerdo con Di Bernardo et al. (2002), el caudal de filtración debería estar en el orden de 24 a 36 ml/min (o cm^3/min), correspondiendo a las tasas de 120 y $180 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{día}$, respectivamente, en filtros convencionales, pudiendo llegar al valor máximo de 120

ml/min (que corresponde a $600 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$). Así, como la tasa de filtración experimental fue de 32,25 segundos utilizando 20 ml de agua, la tasa de filtración utilizada en los experimentos corresponde a 37,20 ml/min (correspondiendo a $186 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}$), estando dentro de los parámetros esperados.

Para ello, la arena fue previamente lavada en un vaso, con agua destilada, de la siguiente manera: se puso el agua destilada en el vaso hasta cubrir totalmente la arena. Después, con el vaso inclinado y con una varilla de vidrio, se movió la arena continuamente, de acuerdo con Di Bernardo et al. (2002), cambiando el agua hasta que la arena se quedara totalmente limpia.

Para poner la arena en los filtros se utilizó un embudo, añadiendo agua destilada simultáneamente. Para garantizar la misma compactación en todos los filtros, se hizo la compactación agarrando cada filtro por la parte superior, golpeando suavemente en la parte inferior con una varilla de vidrio. Se aseguró que la salida del filtro se quedara por encima del medio filtrante para mantener la arena siempre inmersa. Después de cada ensayo, se descartó la arena, utilizando nueva arenas en los próximos ensayos. Todos estos procedimientos siguieron la recomendación de Di Bernardo et al. (2002).

Después de la filtración, no se añadió el cloro para la desinfección para evitar una nueva variable en el tratamiento.

Los resultados y discusiones de estos ensayos de laboratorio están en el Capítulo 10 de esta tesis.

La próxima tecnología de tratamiento de agua se refiere a las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración y se expone en el subtítulo 9.1.7.

9.1.7 – Ensayos con membranas de ultrafiltración y de nanofiltración

Los ensayos con membranas de ultrafiltración (UF) y de nanofiltración (NF) se realizaron con un equipo en escala de laboratorio, adquirido de *Millipore Corporation*, mostrado en la Figura 9.46 del subtítulo 9.1.7.1. Se ha utilizado el agua ultra-pura y el agua del Río *João Leite* y seguido los esquemas generales de las Figuras 9.4 (agua ultra-pura) y 9.7 (agua superficial) y las etapas 2 y 3 (Figura 9.5) y etapa 4 (Figura 9.6) para el agua ultra-pura y las etapas 3, 4, 6, 7, 9 y 10 de las Figuras 9.8, 9.9 y 9.10 para el agua superficial.

Los equipos y materiales utilizados para los ensayos se presentan en el subtítulo 9.1.7.1 y los procedimientos se describen en el subtítulo 9.1.7.2.

9.1.7.1 – Equipos y materiales

El equipo para los ensayos de laboratorio con la membrana de ultrafiltración y de nanofiltración se ha adquirido a *Millipore Corporation* (*Bedford, MA 01730 U.S.A.*), consistiendo en una celda de agitación para la membrana, modelo 8400, Cat. No. 5124, Lot No. CP7PN2462, 400 ml, diámetro 76 mm, área efectiva de la membrana de $41,8 \text{ cm}^2$, que cumple con la Directiva Europea de Equipamiento de Presión (97/23/EC de 29 de mayo de 1997), y que atiende perfectamente a los objetivos de este trabajo.

El cuerpo de la celda de filtración y el soporte para la membrana están contruidos en polisulfona, y la tapa es de nylon. La celda se presenta en la Figura 9.46(a). Su volumen máximo es de 400 ml y la presión máxima de trabajo es de 75 psi (5,3 kg/cm²). Esta celda permite hacer la recuperación del permeado.

Además de la celda de filtración con membrana, se ha adquirido un cilindro con gas nitrógeno ultrapuro 5.0 de la empresa *Linde Gases Ltda.*, así como el regulador de presión LFS-120, n° de serie: 0870Amxk, código IDE: 40125918, fabricado en nov/2008 por White Martins Praxair INC, con presiones máximas de entrada y de salida iguales a 3000 psi y 120 psi, respectivamente, para trabajar en conjunto con la celda, haciendo presión en la solución para promover la filtración, conforme Figura 9.46(b). La presión de trabajo utilizada fue de 45 psi, pues la presión máxima permitida por la celda es de 75 psi y para las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración es de 70 psi, de acuerdo con información del fabricante (*Millipore Corporation*), y se prefirió trabajar con seguridad.



(a)



(b)

Figura 9.46 – (a) Fotografía de la celda de filtración con membrana, de la empresa *Millipore*, utilizada en el tratamiento del agua con membrana; y (b) celda de filtración con membrana acoplada al cilindro de nitrógeno 5.0 (ultra-puro), con el regulador de presión acoplado.

Las membranas de nanofiltración y de ultrafiltración de celulosa regenerada, en placa, cuyo diámetro es de 76 mm y el NMWL (*nominal molecular weight limit*) es de 100 kDa (quilodaltons) para la membrana de ultrafiltración y de 1 kDa para la de nanofiltración, se adquirió a *Millipore Corporation*, conforme fotografía en la Figura 9.47. Las membranas de ultrafiltración presentan el Cat. N° PLHK07610 y Lotes Nos. C9BN74618 y cuatro paquetes con Nos. C9DN94006, mientras que las membranas de nanofiltración presentan el Cat. No PLAC07610 y Lotes Nos. C8NN32474, C7NN11062, C8CN66094, C8EN85100 y C8NN32474.



(a)

(b)

Figura 9.47 – Membranas de (a) ultrafiltración de 100 KDa y (b) nanofiltración de 1 KDa, ambas de 76 mm de diámetro (*Millipore*).

Los procedimientos de los ensayos utilizando las membranas para eliminar el nonilfenol y la estrona se exponen en el subtítulo 9.1.7.2 a continuación.

9.1.7.2 – Procedimientos

Para los ensayos con membranas, se han utilizado las membranas de nanofiltración y de ultrafiltración de *Millipore*, la celda de filtración con membranas, el cilindro de gas nitrógeno ultra-puro y el regulador de presión presentados en el subtítulo 9.1.7.1.

Para utilizar las membranas, se sacó cuidadosamente cada una de ellas del paquete que vinieron, cogiendo por el borde, y poniendo el lado con brillo para arriba en la celda de filtración, para que este lado pudiera entrar en contacto con la muestra a ser filtrada.

Cada ensayo de filtración se ha conducido en tres fases, siguiendo el procedimiento descrito por Nghiem et al. (2003), pero antes se acondicionó las membranas en agua ultra-pura por 24 horas (Figura 9.48), cambiando el agua 3 veces antes de su utilización, conforme orientación del fabricante (*Millipore Corporation, Billerica, MA 01821 U.S.A.*). El procedimiento se expone a continuación:

- Se ha determinado el flujo de cada membrana, utilizando el agua ultra-pura, bajo presión de trabajo para la membrana de nanofiltración y de ultrafiltración (45 psi) (Nghiem et al., 2002; Schäfer et al., 2003).
- Se rellenó el recipiente de alimentación con el agua de estudio y la misma fue filtrada a la presión de de 45 psi.
- El flujo (ecuación [9.11]) y la retención del soluto (R) (ecuación [9.12]) se han evaluado en función:
 - Del área de la membrana;
 - De la variación del caudal de la membrana; y

- De la concentración de soluto que pasa por la membrana y que se queda en el agua de alimentación.

Así, el flujo permeado fue calculado conforme la Ley de Darcy:

$$J = \frac{1}{A_m} * \frac{dV_p}{dt} \quad [9.11]$$

donde:

J = Flujo permeado (cm³/(cm²xs) o ml/(cm²xs) o cm/s);
 A_m = Área de filtración de la membrana (cm²) = 41,80 cm²;
 V_p = Volumen total del permeado (cm³ o ml); y
 t = Tiempo de filtración (s).

El volumen total del permeado evaluado para determinar el flujo permeado fue de 20 ml de agua ultra-pura para la membrana de nanofiltración y de 30 ml para la membrana de ultrafiltración, con la presión de trabajo de 45 psi, obteniendo la tasa de filtración, después de 4 repeticiones para cada membrana considerada, de 38,5 segundos por mililitro de agua filtrada, para la nanofiltración y de 0,4 segundos por mililitro de agua filtrada por la membrana de ultrafiltración. Así, se obtuvo el valor medio del flujo permeado (J) de 6,2139 x 10⁻⁴ cm/s para la membrana de NF y de 5,9809 x 10⁻² cm/s para la membrana de UF.

La eficiencia de la membrana de UF y de NF fue medida usando la ecuación del rechazo (retención) a continuación (Kaya et al., 2006):

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad [9.12]$$

donde:

R = Rechazo (%);
 C_p = Concentración en el permeado (µg/L); y
 C_f = Concentración en la solución de alimentación (µg/L).

Así, se pudo obtener los rechazos medios mostrados en la Tabla 10.17 y Tabla 10.18 (del Capítulo de los Resultados y Discusiones), para la estrona y el nonilfenol, utilizando las membranas de UF, de NF y de NF seguida de la UF, utilizando respectivamente el agua ultra-pura y el agua superficial del Río *João Leite*.

Para cada tipo de membrana estudiada, se repitió el ensayo 12 veces, utilizando la membrana solamente una vez y cambiándola para la próxima filtración, manteniendo la temperatura constante de 25°C.

Se ha utilizado el volumen de 500 ml para cada filtración con membrana de UF y de 250 ml para la filtración con membrana de NF, considerando el agua superficial del Río *João Leite*. Como la celda de filtración con membranas posee la capacidad máxima de 400 ml, hubo la necesidad de filtrar los 500 ml de muestra con membrana de UF en dos etapas (1ª etapa: 350 ml y 2ª etapa: 150 ml).

Las toma de las muestras, después del tratamiento con membrana, se hicieron en botellas de vidrio de color ámbar, separando las cantidades necesarias para cada análisis (HPLC/MS/MS = 10 ml, estreptococos = 100 ml, recuento de bacterias, coliformes totales y coliformes termo-tolerantes (*Escherichia coli*) = 120 ml, COT (carbono orgánico total) = 50 ml y para el control de calidad como pH, turbidez, conductividad, color aparente, alcalinidad y temperatura, se ha separado una botella con 150 ml), conforme Figura 9.45, siendo que para los análisis de coliformes totales, *Escherichia coli* y recuento de bacterias se hizo una mezcla, cogiendo 20 ml de cada filtración (de un total de seis filtraciones) hasta coger un volumen total de 120 ml.



Figura 9.48 – Acondicionamiento de las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración en agua ultra-pura, 24 horas antes de los ensayos.



Figura 9.49 – Toma de las muestras de agua tratada con membranas en botellas de vidrio de color ámbar para los posteriores análisis.

Los aspectos de las membranas de UF, antes y después de la filtración del agua superficial, se quedaron como se muestra en la fotografía de la Figura 9.50. Las membranas de NF, después de la filtración, se quedaron solamente un poco amarilladas (probablemente

debido a la presencia del nonilfenol), pues las membranas de UF sirvieron como un pre-tratamiento, sacando prácticamente toda la turbidez.



Figura 9.50 – (a) Aspecto de la membrana de UF antes de la filtración y (b) Después de la filtración del agua superficial del Río *João Leite*.

Después de los ensayos de laboratorio, se hicieron los análisis de los resultados obtenidos con los tratamientos utilizando las membranas de ultrafiltración y de nanofiltración y, finalmente, se realizó un estudio estadístico comparativo de los resultados obtenidos con los tratamientos, en escala de laboratorio, incluyendo las diferentes membranas estudiadas, los carbones activos en polvo y en grano, el tratamiento convencional y las combinaciones entre los tratamientos, conforme esquematizado en el subtítulo 9.1.1. Estos resultados y discusiones están en el Capítulo 10 de esta tesis.

10.0 – RESULTADOS Y DISCUSIONES

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de los ensayos de tratamientos del agua, en escala de laboratorio, viendo de eliminar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), y las discusiones correspondientes, presentando los resultados separadamente como tratamiento del agua ultra-pura (Subtítulo 10.2) y como tratamiento del agua superficial del Río *João Leite* (Subtítulo 10.3).

Para posibilitar la comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua, hubo la necesidad de validar un método analítico para detectar y cuantificar la estrona y el nonilfenol, presentes simultáneamente en muestras acuosas, cuyo proceso de validación se describe en el Subtítulo 9.1.3 del Capítulo 9 (Metodología) de esta tesis y los resultados de la validación se presentan en el Subtítulo 10.1 de este Capítulo.

Antes de realizar los tratamientos del agua, a escala de laboratorio, se han realizado los ensayos preliminares con los carbones activos, siendo dos en polvo (PAC) y cuatro en grano (GAC), determinándose las concentraciones residuales de la estrona y del nonilfenol y las isotermas de adsorción, utilizando el tiempo de contacto de 2 horas para cada carbón, con el objetivo de seleccionar apenas un carbón activo en polvo y uno en grano para, posteriormente, determinar el tiempo de contacto ideal para la adsorción. Con estos datos, además de encontrar la dosis y el tiempo de contacto adecuados para el tratamiento del agua superficial con el PAC, se pudo calcular los parámetros necesarios para el carbón activo en grano (GAC), tales como: altura de la columna, tasa de filtración y tiempo de contacto con la capa de GAC. Estos resultados previos se presentan en el subtítulo 9.1.5 del Capítulo de la Metodología. Los resultados obtenidos con el carbón activo en polvo y en grano como tecnología de tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada, se presentan en los subtítulos 10.2.1.1 y 10.2.1.2 y del agua superficial se presentan en los Subtítulos 10.3.1 y 10.3.2.

Después de los ensayos preliminares con el carbón activo, se empezaron los ensayos para la adecuación del tratamiento del agua con la tecnología de membranas de ultrafiltración (UF) y de nanofiltración (NF), utilizando, primeramente el agua ultra-pura y el equipo de filtración con membranas adquirido a *Millipore* (descrito en el subtítulo 9.1.7, del Capítulo de la Metodología), siguiendo los pasos descritos en el subtítulo 9.1.7.2 para la determinación de los parámetros como: flujo y eficiencia de la membrana (midiendo el rechazo que es la retención del soluto). Después de la adecuación del ensayo con las membranas, se pudo realizar los tratamientos del agua viendo de eliminar E1 y NP. Los resultados obtenidos, utilizando la tecnología de membrana para el tratamiento del agua, se presentan en los Subtítulos 10.2.2.1, 10.2.2.2 y 10.2.2.3 para el agua ultra-pura y en los Subtítulos 10.3.3 y 10.3.4 para el agua superficial.

El subtítulo 10.3.5 presenta los resultados del tratamiento convencional (TC) del agua superficial, utilizando las etapas de coagulación, floculación, sedimentación y filtración. Este tratamiento siguió las dosis de los productos químicos (coagulante y polielectrólito) y los tiempos adoptados para los ensayos con jar test por la empresa SANEAGO – *SANEAMENTO DE GOÁS S/A*, conforme se describen en el subtítulo 9.1.6 del Capítulo de la Metodología.

El Subtítulo 10.3.6 presenta los resultados obtenidos en los tratamientos del agua superficial utilizando más de una tecnología de tratamiento, comprendiendo: (TC + GAC), (TC + UF), (TC + UF + NF), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF), en los Subtítulos de 10.3.6.1 a 10.3.6.6, respectivamente.

El Subtítulo 10.4 presenta el comportamiento de algunos parámetros de calidad del agua frente a los tratamientos realizados, como: alcalinidad, color aparente, conductividad, COT, pH, SDT, turbidez, *Escherichia coli*, Estreptococos, coliformes totales y recuento de bacterias heterotróficas.

El Subtítulo 10.5 presenta las discusiones de los resultados, mostrando la tecnología más eficiente, encontrada en este trabajo, para eliminar la estrona (Subtítulo 10.5.1.2), el nonilfenol (Subtítulo 10.5.1.3 y ambos disruptores endocrinos (Subtítulo 10.5.1.4) del agua ultra-pura y del agua superficial del Río *João Leite* (Subtítulo 10.5.2).

Los Subtítulos 10.5.2.2 y 10.5.2.3 muestran las comparaciones entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la E1 y el NP del agua superficial, previamente contaminada, siendo que este último compara las eficiencias entre los tratamientos aislados y combinados para eliminar los dos disruptores endocrinos del agua superficial.

Por fin, el Subtítulo 10.5.3 presenta las discusiones sobre los resultados obtenidos de los tratamientos utilizando diferentes matrices acuosas (agua ultra-pura y superficial), donde el Subtítulo 10.5.3.1 enfoca la eliminación de la E1 y el Subtítulo 10.5.3.2 enfoca la eliminación del NP.

Para calcular la eficiencia de cada tratamiento de agua y mostrar los resultados, en porcentaje, se ha utilizado la ecuación [10.1], de acuerdo con Kaya et al. (2006), con base a las concentraciones obtenidas antes y después de cada tratamiento. Y para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos, se ha realizado el estudio estadístico de los datos.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad [10.1]$$

donde:

R = Rechazo (%);

C_p = Concentración en el permeado (µg/L); y

C_f = Concentración en la solución de alimentación (µg/L).

Después de encontrar la eficiencia, en %, de cada tratamiento realizado, fue posible realizar el estudio estadístico de los resultados y calcular las medias, los desvíos normales (SD) y los desvíos normales relativos para cada tratamiento realizado, posibilitando las comparaciones de sus eficiencias para eliminar la E1 y el NP. Para los ensayos utilizando muestras del agua superficial fue posible determinar, además de estos parámetros estadísticos, el desvío normal relativo a la repetitividad (SDR_r) y a la reproductibilidad (SDR_R), pues estos ensayos se realizaron en dos días distintos.

Para efecto de comparación, se pudo identificar los valores anómalos (del inglés: *outliers*) de cada población, empleando el Test de Grubbs, que es el Test recomendado por la

International Organization Standardization (ISO). Este Test admite la distribución normal y compara la distancia, medida en desvío normal, del valor sospecho en relación a la media del conjunto de valores. Primeramente, el valor sospecho se incluye en el cálculo de la media y del desvío normal. Si la distancia es mayor que un valor crítico tabulado (Tabla 10.1), el valor sospecho se considera anómalo, pudiendo ser sacado de la población sin perjuicios estadísticos a la distribución. Para realizar el Test, se aplica la Ecuación [10.2]:

$$G = \frac{|x_a - \bar{x}|}{s} \quad [10.2]$$

donde:

x_a = Valor sospecho;
 \bar{x} = Media de las muestras; y
 s = Desvío normal.

Tabla 10.1 – Valores de “G” críticos con 95% de confianza (Neto, 2007)

n	G _{crítico} 95%
3	1,154
4	1,481
5	1,715
6	1,887
7	2,020
8	2,127
9	2,215
10	2,290
11	2,355
12	2,412
14	2,507
16	2,586
18	2,652
20	2,708
50	3,128

Para estimar, estadísticamente, que valores tienen la probabilidad de ocurrir con una confianza de 95%, se puede calcular el intervalo de confianza (I.C.), en porcentaje, utilizando la distribución de Student (t-student), recomendado para poblaciones pequeñas. Este “I.C.” se calcula a partir de los valores de “SD” obtenidos para cada tratamiento, de acuerdo con la Ecuación [10.3], utilizando el valor de “t” de acuerdo con la Tabla 10.2.

$$I.C. = \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{N}} \quad [10.3]$$

donde:

t_{n-1} = Distribución de t-student con “n-1” grados de libertad;
 s = Desvío normal de la muestra; y
 N = Número total de valores en la muestra.

Tabla 10.2 – Valor de “t” para el intervalo de confianza (I.C.) del valor crítico |t| para “P” valores de número de grados de libertad (Miller y Miller, 2005)

Valor de “t” para un I.C.	90% (0,10)	95% (0,05)	98% (0,02)	99% (0,01)
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68
∞	1,64	1,96	2,33	2,58

Conociendo que la media aritmética representa el valor medio de los resultados obtenidos; que el desvío normal mide la precisión de los resultados y es dado por la ecuación [10.4]; y que el desvío patrón relativo (RSD), en %, del inglés: *Relative Standard Deviation*, también denominado coeficiente de variación, es un indicativo de la precisión y es dado por la ecuación [10.5] (Harris, 2001), se pudo realizar las comparaciones presentadas en los Subtítulos 10.3 y 10.5.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad [10.4]$$

$$RSD = \left(\frac{SD}{Media} \right) \times 100\% \quad [10.5]$$

donde:

SD = Desvío normal;

x_i = Cada resultado obtenido;

\bar{x} = Media aritmética de los resultados;

n = Número de muestras; y

RSD = Desvío normal relativo.

10.1 – VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en el proceso de validación del método analítico para cuantificación de la estrona y del nonilfenol, presentes simultáneamente en muestras acuosas, utilizando el HPLC/MS/MS, con la estrona-d4 como patrón interno.

Todo el proceso de validación se describe en el Capítulo de la Metodología (Capítulo 9) de esta tesis.

La validación del método analítico consistió en verificar los parámetros que dieran fiabilidad al método, tornándolo adecuado a la finalidad para la que fue propuesta, que son: intervalo, linealidad, especificidad, precisión y exactitud, mostrados en los Subtítulos 10.1.2, 10.1.3, 10.1.4 y 10.1.5, respectivamente.

Para empezar la validación del método, hubo la necesidad de determinar los iones precursores de la estrona, del nonilfenol y de la estrona-d₄, mostrados en el Subtítulo 10.1.1. Después de la identificación de los iones precursores, se pudo establecer el intervalo de interés, construir las curvas de calibración (Subtítulo 10.1.3), comprobar la fiabilidad del método, mediante los parámetros citados anteriormente, determinar los límites de detección y de cuantificación del método (Subtítulo 10.1.6) y finalmente presentar las conclusiones de esta validación (Subtítulo 10.1.7).

10.1.1 – Iones precursores de la estrona, del nonilfenol y de la estrona-2,4,16,16-d₄

Los iones precursores de la estrona, del nonilfenol y de la estrona-2,4,16,16-d₄ se presentan en la Tabla 10.3 y en las Figuras 10.1, 10.2 y 10.3, a continuación.

Tabla 10.3 – Iones formados por la retirada de un protón y los respectivos iones detectados para cada analito después de la disociación debido a la colisión de cada molécula desprotonada.

Analito	Precursor (m/z)	Producto (m/z)	Potencial de Separación (V)	Energía de Colisión (V)	Tiempo de Retención (min)
Estrona	269,1	144,9	-50	-52	0,85
Nonilfenol	219,0	106,0	-150	-32	3,1
Estrona-d ₄	273,0	147,0	-40	-54	0,85

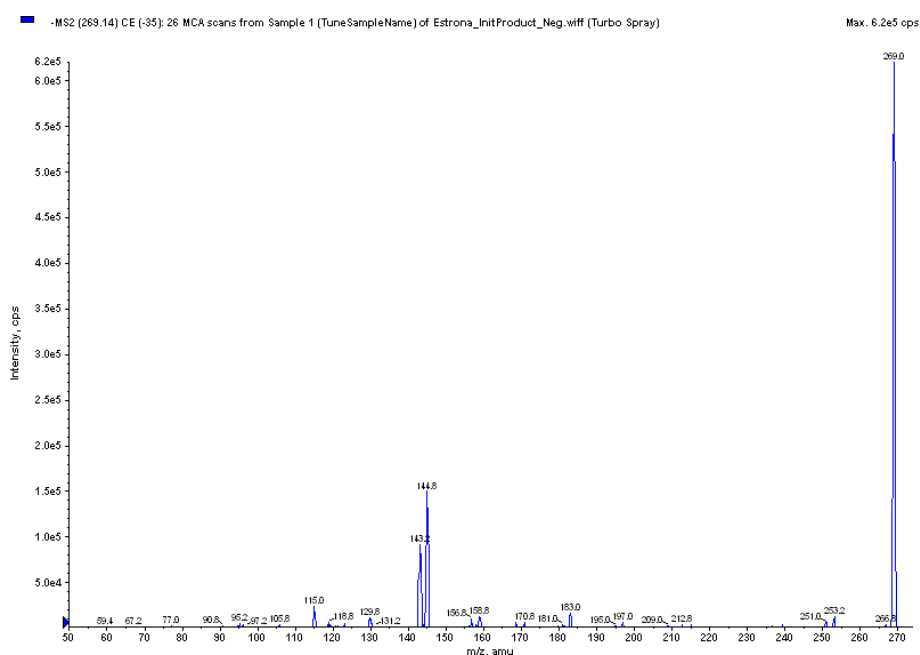


Figura 10.1 – Espectro de masas y fragmentación de la Estrona.

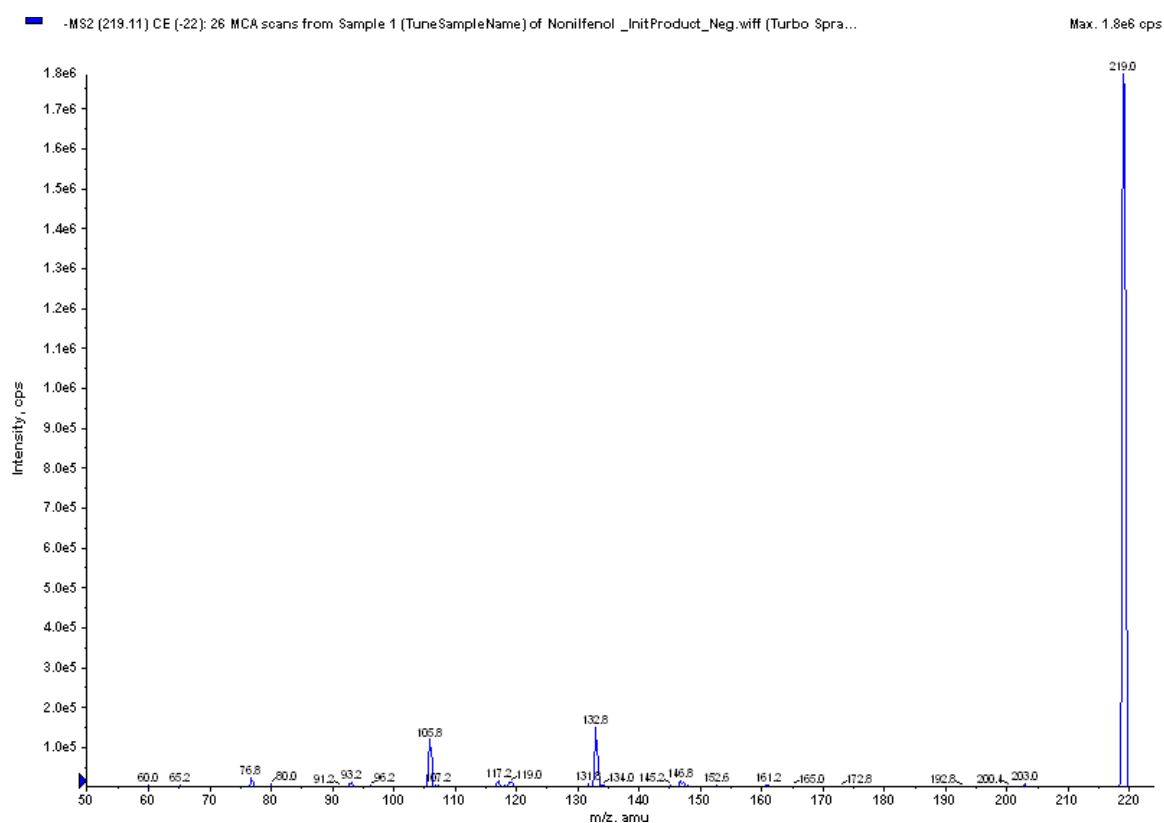


Figura 10.2 – Espectro de masas y fragmentación del Nonilfenol.

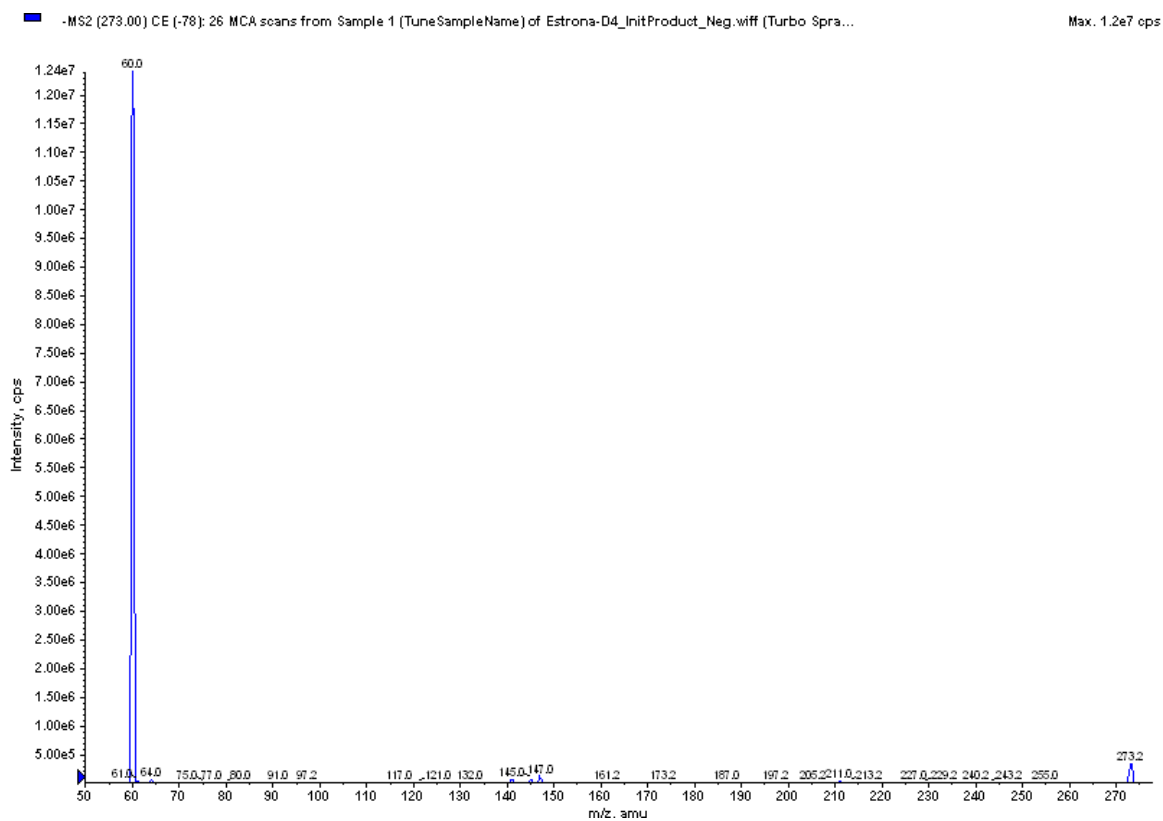


Figura 10.3 – Espectro de masas y fragmentación de la Estrona-d4.

10.1.2 – Intervalo

Habiendo identificado los iones precursores, se eligió el intervalo de interés, por razones explicadas en el Capítulo de la Metodología, que fue aquello capaz de detectar la estrona y el nonilfenol en los rangos mostrados en la Tabla 10.4. Finalmente este intervalo se estableció debido al desarrollo de la validación de este método, conforme lo explicado en el Subtítulo 10.1.5.

Tabla 10.4 – Intervalo de cuantificación de la estrona y del nonilfenol por el método analítico validado.

Analito	Intervalo (ng/mL)
Estrona	0,025 – 0,500
Nonilfenol	0,75 – 15,00

10.1.3 – Curva de calibración

Habiendo especificado el intervalo de concentración, se construyeron las curvas de calibración, utilizando 3 lotes de soluciones con concentraciones pre-definidas para los dos disruptores endocrinos, de acuerdo con la Tabla 9.4 del Capítulo 9. Así, se pudo obtener las curvas presentadas en las Figuras 10.4 a 10.9, los resultados obtenidos de las curvas de calibración en las Tablas 10.5 y 10.6 y las ecuaciones de las curvas de calibración, con sus respectivos coeficientes de correlación lineal, expuestos en la Tabla 10.7.

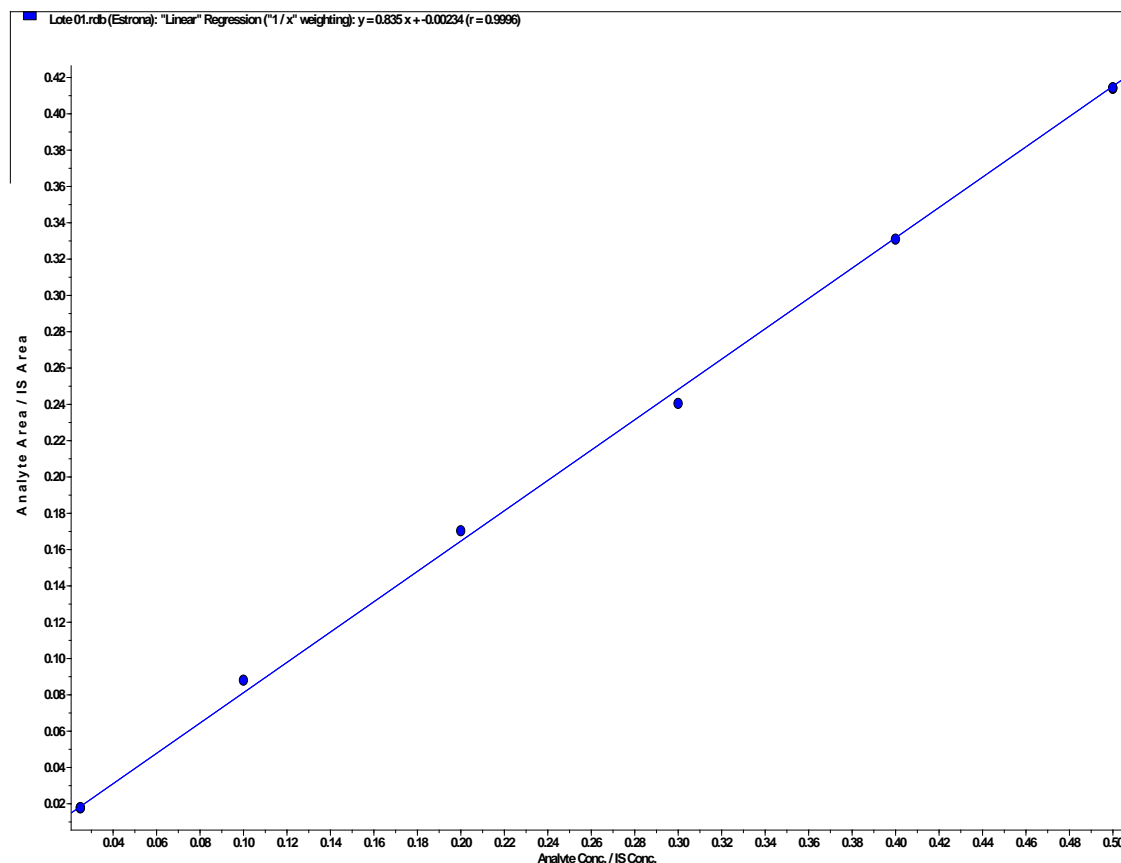


Figura 10.4 – Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 01

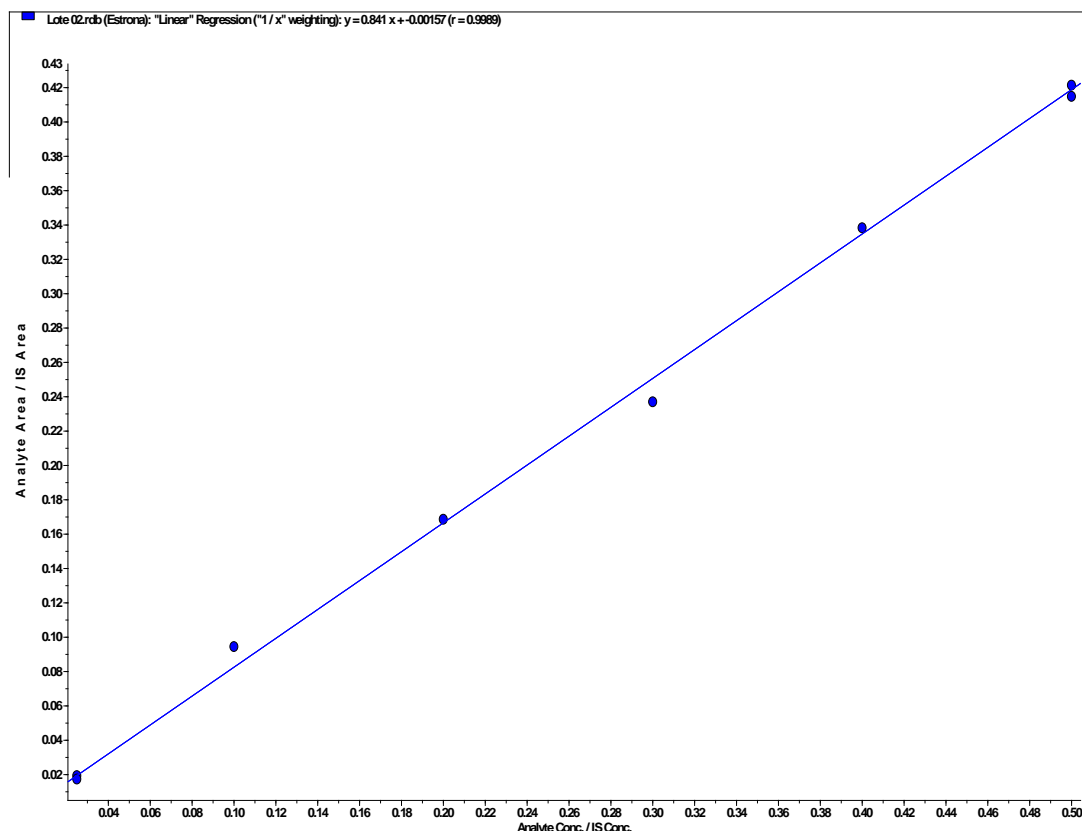


Figura 10.5 – Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 02

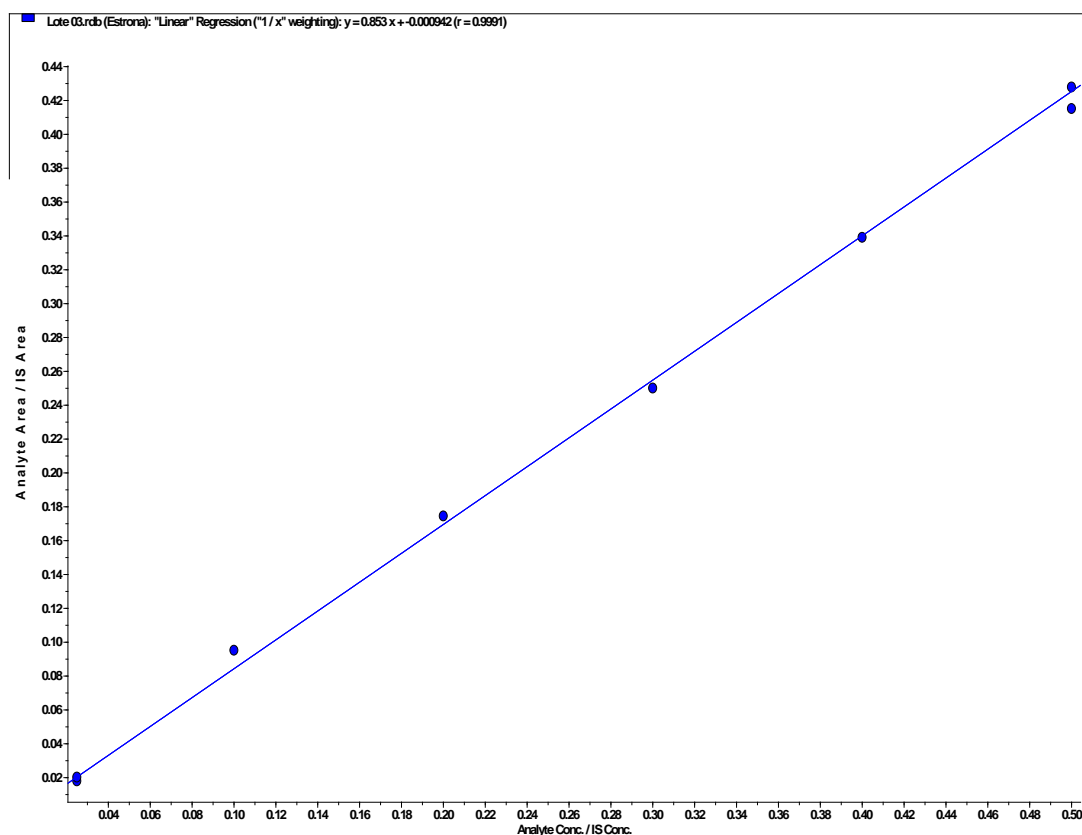


Figura 10.6 – Curva de calibración de la Estrona, correspondiente al lote 03

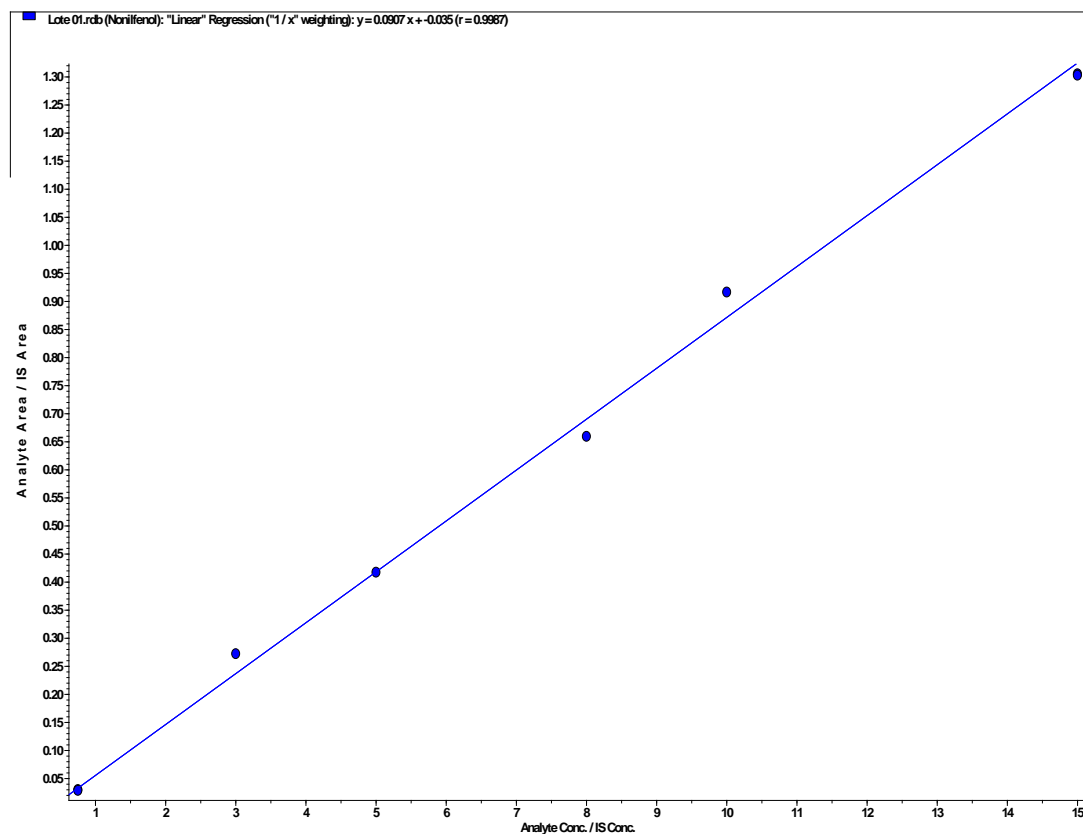


Figura 10.7 – Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 01

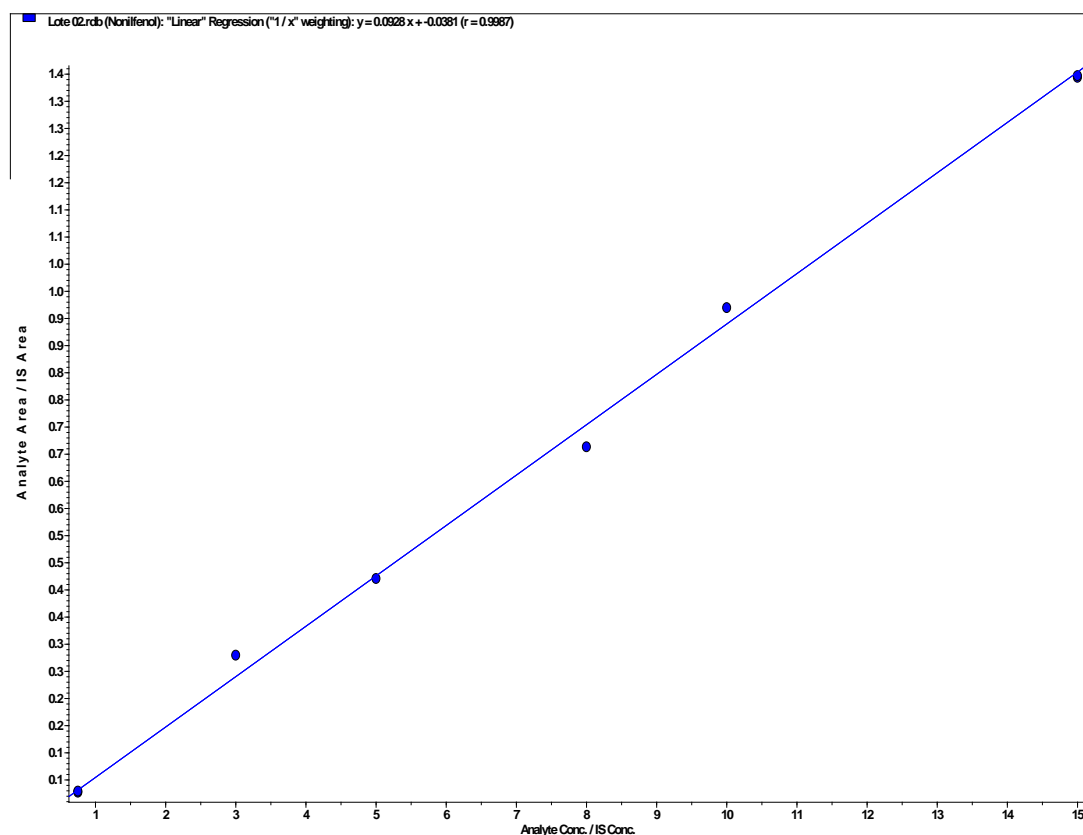


Figura 10.8 – Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 02

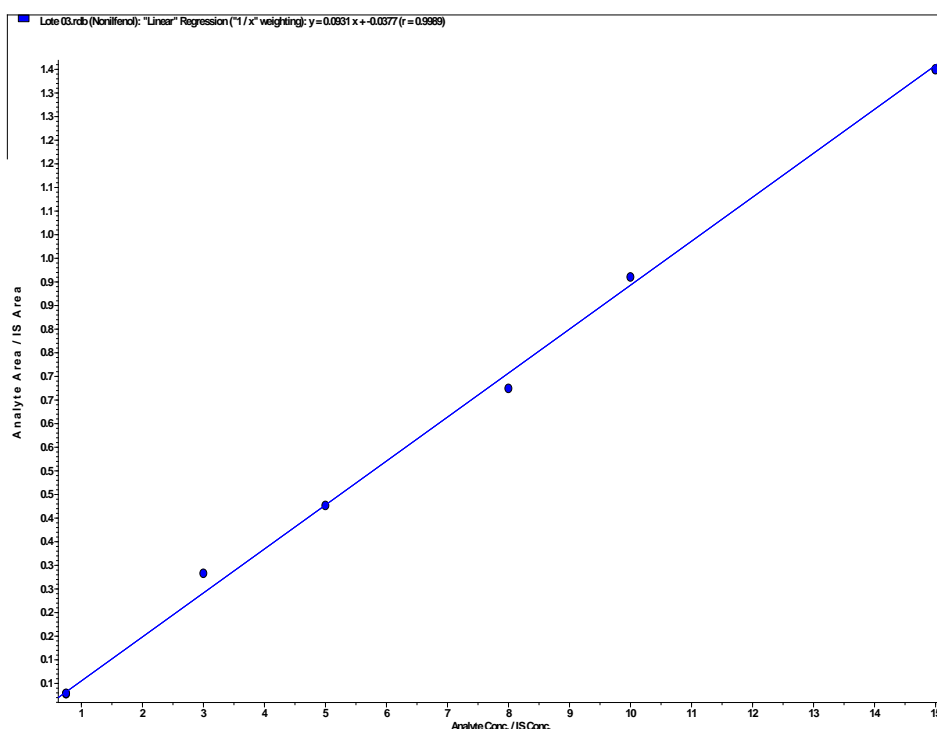


Figura 10.9 – Curva de calibración del Nonilfenol, correspondiente al lote 03

Tabla 10.5 – Resultados de las curvas de calibración de la estrona.

Conc. Nominal (ng/mL)	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)
0,025	0,0239	-4,40	0,025	0,00	0,022	-12,00
0,025	0,0242	-3,20	0,022	-12,00	0,025	0,00
0,100	0,108	8,00	0,114	14,00	0,113	13,00
0,200	0,207	3,50	0,202	1,00	0,206	3,00
0,300	0,291	-3,00	0,284	-5,33	0,294	-2,00
0,400	0,399	-0,25	0,404	1,00	0,399	-0,25
0,500	0,498	-0,40	0,503	0,60	0,503	0,60
0,500	0,499	-0,20	0,495	-1,00	0,488	-2,40

Tabla 10.6 – Resultados de las curvas de calibración del nonilfenol.

Conc. Nominal ng/ml	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)	Concentración Obtenida (ng/mL)	Desvío (%)
0,75	0,719	-4,13	0,703	-6,27	0,704	-6,13
0,75	0,702	-6,40	0,725	-3,33	0,715	-4,67
3,00	3,39	13,00	3,424	14,13	3,445	14,83
5,00	4,99	-0,20	4,945	-1,10	4,988	-0,24
8,00	7,66	-4,25	7,560	-5,50	7,650	-4,38
10,00	10,5	5,00	10,322	3,22	10,184	1,84
15,00	14,8	-1,33	14,893	-0,71	14,917	-0,55
15,00	14,8	-1,33	14,927	-0,49	14,897	-0,69

Como los valores de los desvíos de las curvas de calibración, presentados en las Tablas 10.5 y 10.6, se quedaron inferiores al 15%, este hecho garantiza que la curva de calibración está dando una respuesta adecuada a los propósitos del método analítico (ANVISA, 2003).

Tabla 10.7 – Ecuaciones de las curvas de calibración para la estrona y para el nonilfenol, con sus respectivos coeficientes de correlación lineal.

Serie analítica		Ecuación de la curva	Coeficiente de correlación
Estrona	Lote 01	$Y = 0,835 X - 0,00234$	0,9996
	Lote 02	$Y = 0,841 X - 0,00157$	0,9989
	Lote 03	$Y = 0,835 X - 0,000942$	0,9991
Nonilfenol	Lote 01	$Y = 0,0907 X - 0,0350$	0,9987
	Lote 02	$Y = 0,0928 X - 0,0381$	0,9987
	Lote 03	$Y = 0,0931 X - 0,0377$	0,9989

Observando las ecuaciones de las curvas de calibración con sus respectivos coeficientes de correlación (Tabla 10.7) se pudo notar que todos los coeficientes presentaron valores superiores a 0,99, significando que las curvas están bien ajustadas al modelo lineal (ANVISA, 2003).

Con la curva de calibración dentro de los criterios de aceptación y la linealidad garantizada, el próximo paso fue comprobar la especificidad del método, cuyos resultados se exponen en el Subtítulo 10.1.4.

10.1.4 – Especificidad

Para comprobar la especificidad del método, se han inyectado las muestras especificadas en la Tabla 9.4 (Capítulo de la Metodología) y obtenido los espectros mostrados en las Figuras 10.10 a 10.18, pudiendo observar que ninguna muestra presentó interferencia en el análisis de la otra y que ninguna de las muestras presentó picos de intensidad suficiente para interferir en el mismo tiempo de retención de la estrona, del nonilfenol y de la estrona-d4, demostrando, así, la especificidad del método.

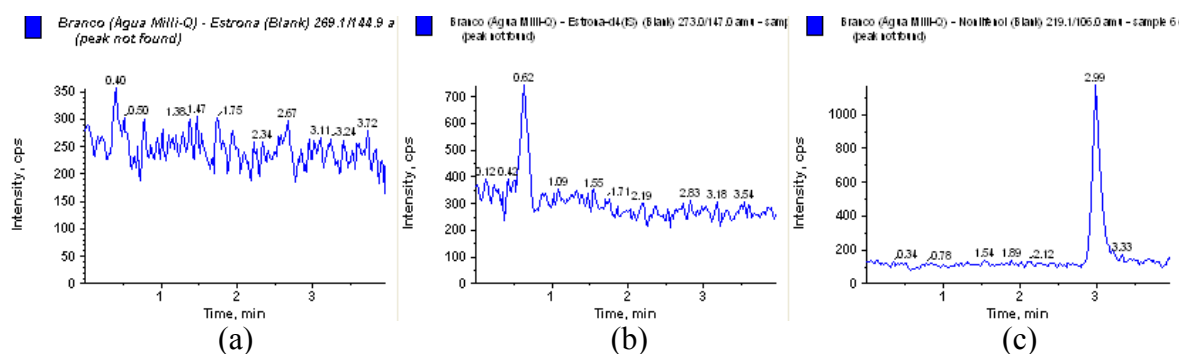


Figura 10.10 – Respuesta de la inyección de blanco (agua ultra-pura): (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.

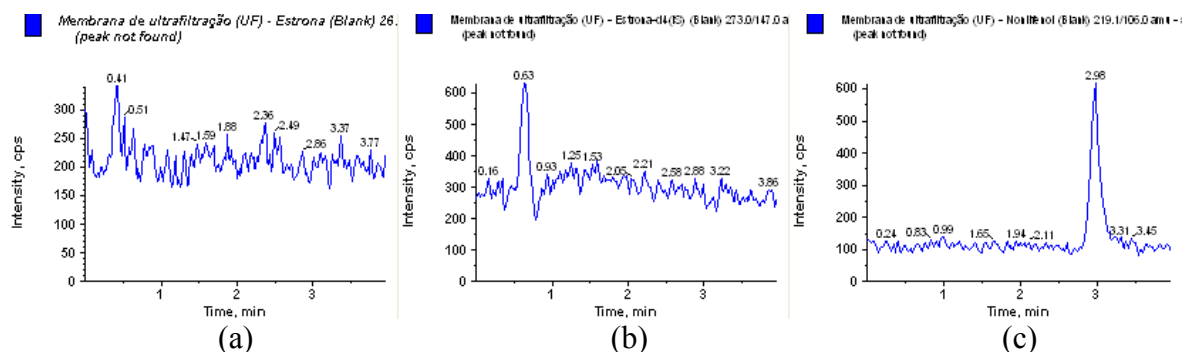


Figura 10.11 – Respuesta de la inyección del agua tratada por la membrana de ultrafiltración: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.

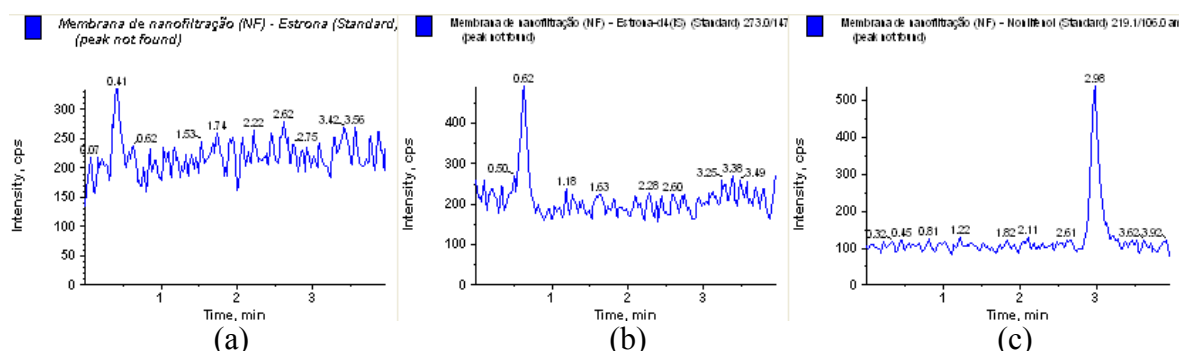


Figura 10.12 – Respuesta de la inyección del agua tratada por la membrana de nanofiltración: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.

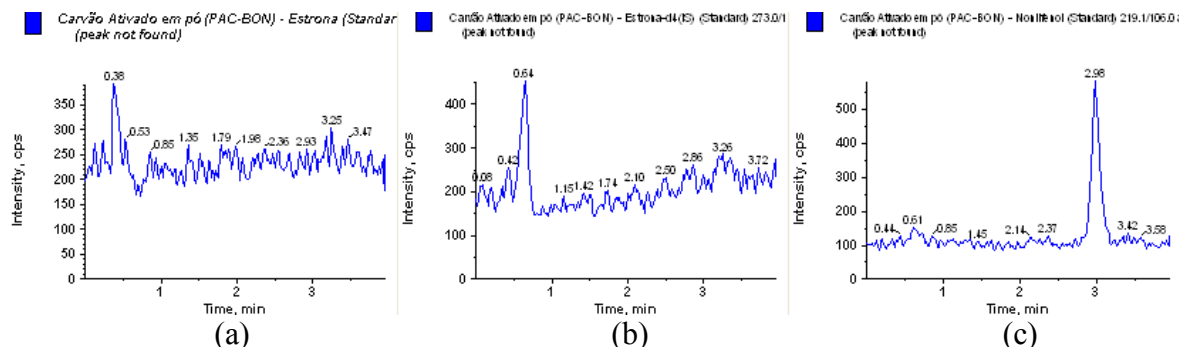


Figura 10.13 – Respuesta de la inyección del agua tratada por el carbón activo en polvo: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.

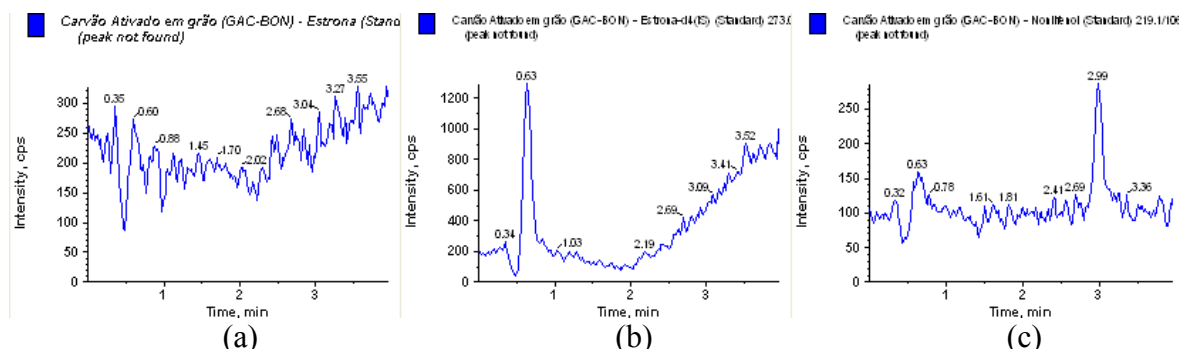


Figura 10.14 – Respuesta de la inyección del agua tratada por el carbón activo en grano: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonilfenol.

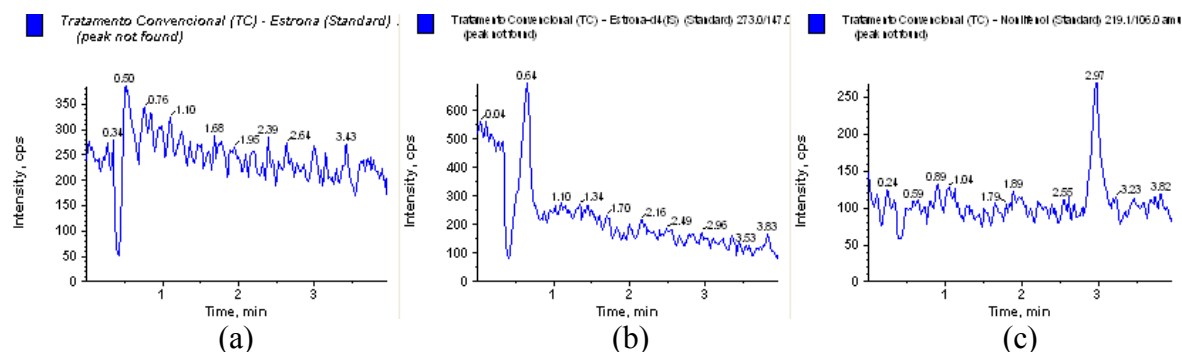


Figura 10.15 – Respuesta de la inyección del agua tratada por el tratamiento convencional: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonylfenol.

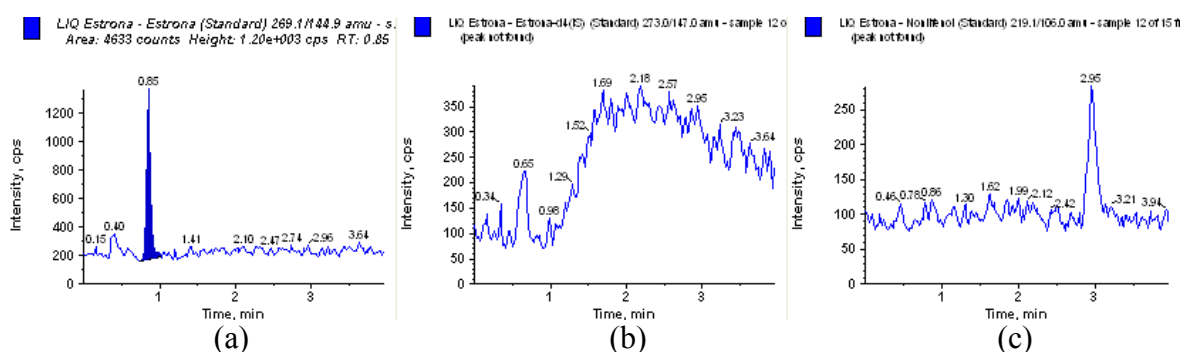


Figura 10.16 – Respuesta de la inyección del agua para determinar el LIQ de la Estrona: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonylfenol.

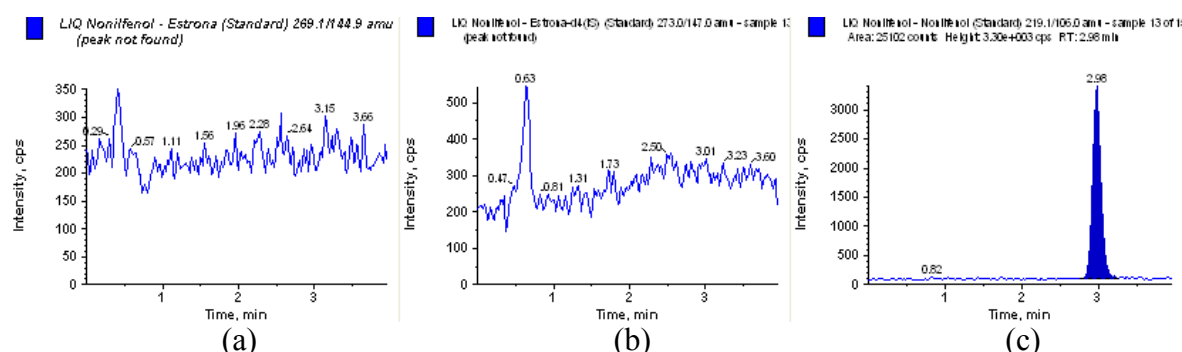


Figura 10.17 – Respuesta de la inyección del agua para determinar el LIQ del Nonylfenol: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonylfenol.

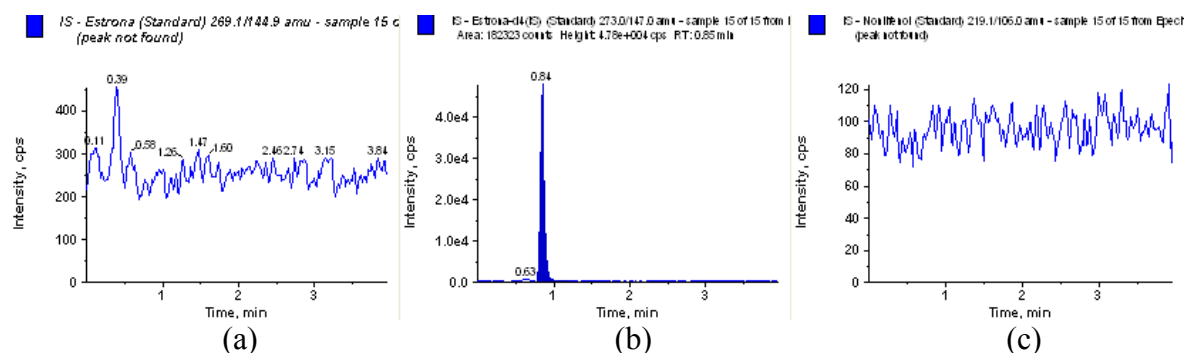


Figura 10.18 – Respuesta de la inyección del agua para evaluar la Estrona-d4: (a) con Estrona; (b) con Estrona-d4 y (c) con Nonylfenol.

Después de demostrar que el método es específico, se pudo evaluar su precisión y su exactitud, analizando los resultados expuestos en el Subtítulo 10.1.5.

10.1.5 – Precisión y exactitud

Para comprobar la exactitud y la precisión del método, se ha seguido el procedimiento expuesto en el Subtítulo 9.1.3.7 del Capítulo de la Metodología y encontrado los resultados mostrados en las Tablas 10.8 a 10.15 indicados a continuación.

Tabla 10.8 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 1 de la estrona.

Muestra del Lote 1	Concentración de la estrona, en ng/mL			
	0,025	0,075	0,25	0,45
1	0,0241	0,0687	0,2610	0,4658
2	0,0254	0,0673	0,2509	0,4621
3	0,0251	0,0675	0,2604	0,4689
4	0,0242	0,0697	0,2555	0,4582
5	0,0249	0,0653	0,2522	0,4680
Media	0,0247	0,0677	0,2560	0,4646
CV%	2,30%	2,44%	1,80%	0,95%
Exactitud	98,80%	90,27%	102,4%	103,24%

Tabla 10.9 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 2 de la estrona.

Muestra del Lote 2	Concentración de la estrona, en ng/mL			
	0,025	0,075	0,25	0,45
1	0,0237	0,0649	0,2514	0,4632
2	0,0237	0,0680	0,2604	0,4596
3	0,0240	0,0650	0,2511	0,4666
4	0,0231	0,0659	0,2534	0,4580
5	0,0242	0,0639	0,2577	0,4685
Media	0,0237	0,0655	0,2548	0,4632
CV%	1,75%	2,36%	1,6%	0,96%
Exactitud	94,80%	87,33%	101,92%	102,93%

Tabla 10.10 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 3 de la estrona.

Muestra del Lote 3	Concentración de la estrona, en ng/mL			
	0,025	0,075	0,25	0,45
1	0,0245	0,0663	0,2641	0,4631
2	0,0245	0,0682	0,2556	0,4769
3	0,0240	0,0648	0,2541	0,4624
4	0,0240	0,0659	0,2587	0,4590
5	0,0253	0,0654	0,2474	0,4677
Media	0,0245	0,0661	0,2560	0,4658
CV%	2,17%	1,95%	2,4%	1,49%
Exactitud	98,00%	88,13%	102,4%	103,51%

Tabla 10.11 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 1 del nonilfenol

Muestra del Lote 1	Concentración del nonilfenol, en ng/mL			
	0,7500	2,0000	6,0000	12,0000
1	0,6930	2,0240	5,4360	12,7180
2	0,7130	2,0350	5,2400	12,6100
3	0,7120	2,0200	5,2780	12,7800
4	0,6880	1,9920	5,2980	12,8040
5	0,7240	2,0410	5,4350	13,2680
Media	0,7060	2,0224	5,3374	12,8360
CV%	2,13%	0,94%	1,72%	1,97%
Exactitud	94,13%	101,12%	88,96%	106,97%

Tabla 10.12 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 2 del nonilfenol

Muestra del Lote 2	Concentración del nonilfenol, en ng/mL			
	0,7500	2,0000	6,0000	12,0000
1	0,6960	1,9880	5,3250	13,0140
2	0,7320	2,0500	5,3550	13,0610
3	0,7230	1,9620	5,2550	12,5670
4	0,7130	2,0440	5,3940	12,7690
5	0,7640	2,0480	5,3510	12,5650
Media	0,7256	2,0184	5,3360	12,7952
CV%	3,48%	2,02%	0,97%	1,85%
Exactitud	96,75%	100,92%	88,93%	106,63%

Tabla 10.13 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-lote (misma serie) para el Lote 3 del nonilfenol

Muestra del Lote 3	Concentración del nonilfenol, en ng/mL			
	0,7500	2,0000	6,0000	12,0000
1	0,7720	2,0370	5,5690	13,5180
2	0,7140	2,0360	5,4180	13,3970
3	0,7440	2,0300	5,4710	12,9280
4	0,7210	2,0150	5,3760	12,7620
5	0,7100	2,0530	5,3550	13,2440
Media	0,7322	2,0342	5,4378	13,1698
CV%	3,53%	0,67%	1,58%	2,41%
Exactitud	97,63%	101,71%	90,63%	109,75%

Tabla 10.14 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-serie (series diferentes) para la estrona.

Muestra	Concentración de la estrona, en ng/mL		
	0,025	0,075	0,25
Media	0,024	0,066	0,256
CV%	2,18%	1,71%	0,27%
Exactitud	96,00%	88,00%	102,40%

Tabla 10.15 – Valores obtenidos en el proceso de validación inter-serie (series diferentes) para el nonilfenol.

Muestra	Concentración de la estrona, en ng/mL		
	0,7500	2,0000	6,0000
Media	0,721	2,025	5,370
CV%	1,89%	0,40%	1,09%
Exactitud	96,13%	101,25%	89,50%

Con base en los resultados obtenidos, se pudo observar que las medidas son precisas, pues los valores del coeficiente de variación (CV) fueron menores del 5 % en todos los casos (ANVISA, 2003); y son exactas, pues los valores de la exactitud se quedaron en el rango entre 80% y 120% (ANVISA, 2003), tanto para la validación inter-lote como para la inter-serie.

Como el método presenta exactitud, precisión y linealidad adecuados para la aplicación en muestras que contienen las cantidades de analitos dentro del intervalo estipulado, entonces se pudo establecer el intervalo propuesto en el Subtítulo 9.1.3.8 (Capítulo de la Metodología) a través de la confirmación de estos parámetros mencionados (ANVISA, 2003).

Habiendo establecido el intervalo y confirmado los demás parámetros de comportamiento para la validación del método, expuestos anteriormente, se pudo determinar los límites de detección y de cuantificación, cuyos resultados se exponen en el Subtítulo 10.1.6 a continuación.

10.1.6 – Límite de detección y de cuantificación

Se pudo obtener los límites de detección del método analítico, siguiendo los procedimientos expuestos en el capítulo de la Metodología.

Mientras el límite de cuantificación (LoQ) se estableció considerando el menor nivel de la curva de calibración validada ($LoQ_{(E1)} = 25 \text{ ng/L}$ y $LoQ_{(NP)} = 0,75 \text{ } \mu\text{g/L}$); los límites de detección se obtuvieron calculando la concentración obtenida para una razón de señal/ruido igual a 3 ($S/R = 3$). El propio equipo utilizado para la validación de este método calcula la razón señal/ruido para cualquier cromatograma, posibilitando mostrar estos límites en la Tabla 10.16, a continuación.

Tabla 10.16 – Límites de detección (LoD) y de cuantificación (LoQ) de la estrona y del nonilfenol utilizándose el método analítico.

Analito	Lote	Concentración (ng/L)	Señal/Ruido	Media	LoD S/R = 3 (ng/L)	LoQ (ng/L)
Estrona	1	25	31,1	32,47	2,31	25
	2		43,3			
	3		23,0			
Nonilfenol	1	750	20,8	20,90	107,66	750
	2		27,1			
	3		14,8			

Después de cumplir con las etapas para la validación del método analítico, se pudo llegar a la conclusión expuesta en el Subtítulo 10.1.7.

10.1.7 – Conclusión

Este método analítico para cuantificar la estrona y el nonilfenol en muestras acuosas fue desarrollado en el *Laboratório Nacional Agropecuário – Goiás (LANAGRO/GO)* del *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, ubicado en *Goiânia* (Brasil), en fase reversa, con ionización por electrospray (ESI), en el modo negativo, utilizando el modo isocrático, con fase móvil constituida de metanol (D): agua ultra-pura (C) (85:15), en volumen/volumen, para el rango de concentración entre 25,0 ng/L y 500,0 ng/L para la estrona y entre 0,75 µg/L y 15,00 µg/L para el nonilfenol. Los análisis cromatográficos se realizaron en un HPLC/MS/MS, descrito en el Subtítulo 9.1.3.3, utilizando una columna C₁₈ de fase reversa (*ACE 5 C₁₈ – 50 x 4,6 mm – S/N – A56404, ACE – 121 – 0546*, con diámetro de partícula igual a 5 µm). La temperatura de la columna fue de 30 °C, mientras que la del auto-inyector fue de 15 °C. El volumen de inyección fue de 50 µL (el equipo permite un volumen máximo de inyección de 100 µL), el flujo de la cromatografía fue de 1,0 mL/min y el tiempo total de la serie fue de 4,0 minutos. El espectrómetro fue operado en el modo seguimiento múltiplo de reacción (MRM) para la cuantificación, presentando las siguientes condiciones:

- Presión de nebulización = 50 psi (equivalente a 3,44 bar);
- Voltaje del ion = 5500 V;
- Flujo de gas de secado = 55 L/min;
- Temperatura del gas de secado = 500 °C; y
- Potencial de entrada = 10 V;
- Gas de colisión = 6 V
- Potencial de salida de colisión = 15 V.

Delante de los resultados obtenidos en las etapas de validación del método analítico y de los respectivos estudios estadísticos, se ha comprobado que este método analítico es confiable y adecuado para la finalidad propuesta, pues los parámetros de desempeño: linealidad, especificidad, exactitud, precisión e intervalo, fueron debidamente verificados, de acuerdo con el “*Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*”, de la *Agência Nacional de Vigilância Sanitária* (ANVISA, 2003), de la IUPAC (2002) y del INMETRO (2003).

Vale resaltar que este es el primer método validado para cuantificar estrona y nonilfenol, simultáneamente, en muestra acuosa, sin la necesidad de realizar la extracción antes de los análisis y con un tiempo tan corto de serie analítica (4 minutos) en HPLC/MS/MS.

10.2 – RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON EL AGUA ULTRA-PURA

Este subtítulo presenta los resultados de los ensayos realizados para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con estrona (E1) y nonilfenol (NP), simultáneamente. Los tratamientos realizados utilizaron: carbón activo en polvo (PAC), carbón activo en grano (GAC), membrana de ultrafiltración (UF), membrana de nanofiltración (NF) y

membrana de UF seguida por membrana de NF (UF + NF), cuyos resultados se presentan en los subtítulos 10.2.1.1, 10.2.1.2, 10.2.2.1, 10.2.2.2 y 10.2.2.3, respectivamente.

10.2.1. – Carbón activo

Este subtítulo presenta los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, para eliminar la E1 y el NP, a escala de laboratorio, utilizando el carbón activo en polvo (subtítulo 10.2.1.1) y el carbón activo en grano (subtítulo 10.2.1.2) como tecnologías de tratamiento.

10.2.1.1 – Tratamiento con el carbón activo en polvo

Los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 (2,5 µg/L) y NP (75 µg/L), simultáneamente, utilizando el carbón activo en polvo (PAC), como tecnología de tratamiento, se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis.

La dosis encontrada para el PAC-BON (de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*), por la isoterma de adsorción, es de 30 mg/L del carbón activo en polvo para adsorber la estrona y el nonilfenol, simultáneamente, en el agua ultra-pura, previamente contaminada, a 25 °C, por el tiempo de contacto de 2 horas.

Con estos procedimientos, se han realizado 12 repeticiones y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.19 y 10.20 para la E1 y para el NP, respectivamente.

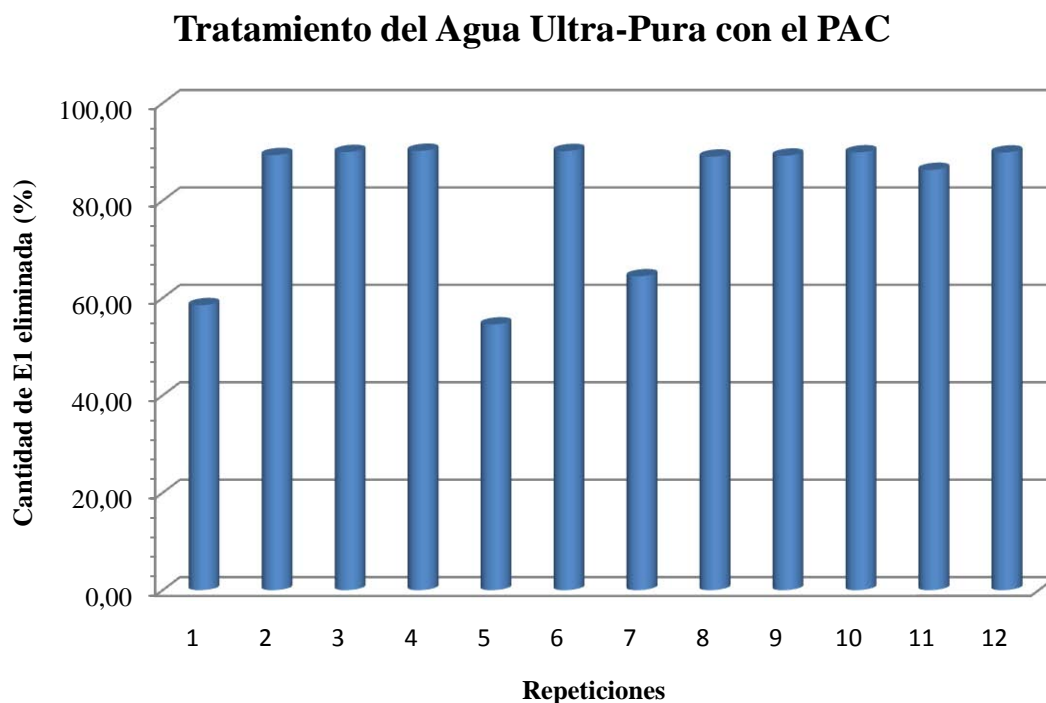


Figura 10.19 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar la E1, a 25 °C.



Figura 10.20 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando el PAC, se ha encontrado los valores de 81,78% de eficiencia para eliminar la E1 y de 98,82% para eliminar el NP.

A continuación se presentan los resultados encontrados con el tratamiento utilizando el carbón activo en grano (GAC).

10.2.1.2 – Tratamiento con el carbón activo en grano

Los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 (2,5 µg/L) y NP (75 µg/L), simultáneamente, utilizando el carbón activo en grano (GAC), como tecnología de tratamiento, se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis.

La dosis encontrada para el GAC-BON (de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*), por la isoterma de adsorción, es de 24 mg/L del carbón activo en grano para adsorber la E1 y el NP, simultáneamente, en el agua ultra-pura, a 25 °C, por el tiempo de contacto de 2 horas. Así, la columna de filtración de 19 mm de diámetro se quedó con una altura de 5 cm de GAC, como se ha expuesto en el Capítulo de la Metodología.

Con estos procedimientos, se han realizado 12 repeticiones y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.21 y 10.22 para la E1 y para el NP, respectivamente. El valor sacado de la Figura 10.22 fue considerado anómalo.

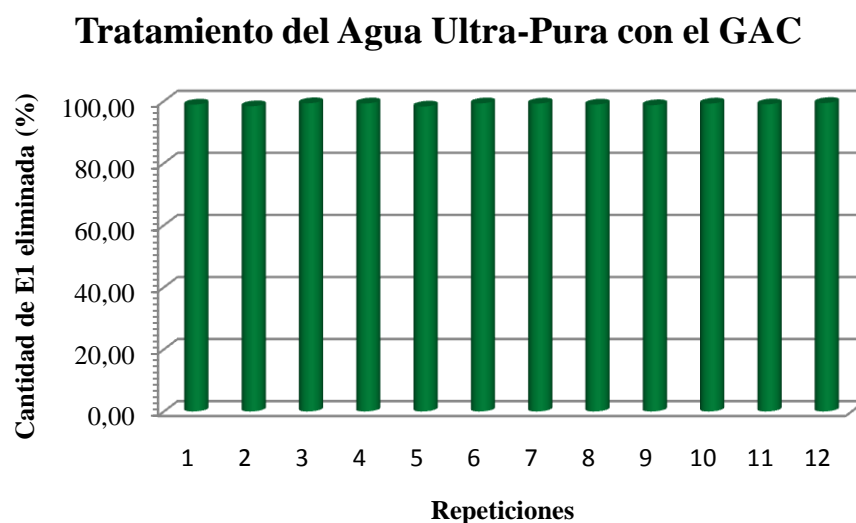


Figura 10.21 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar la E1, a 25 °C.

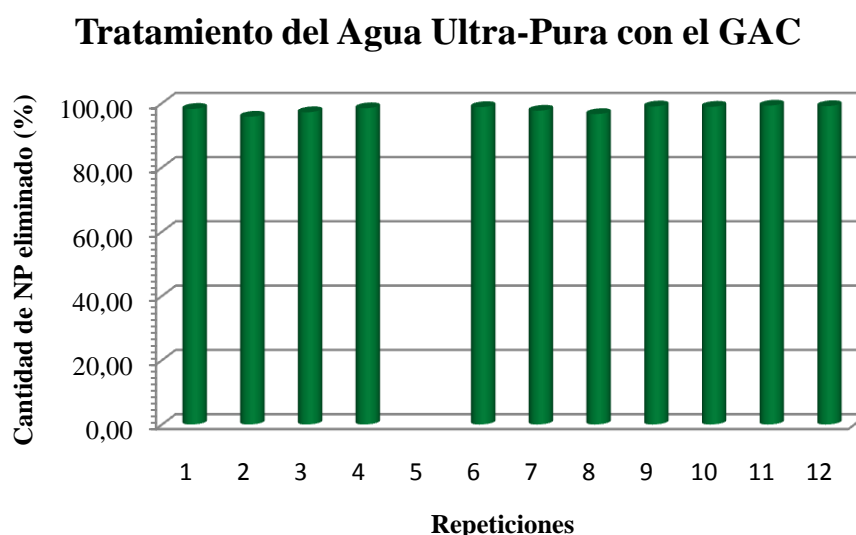


Figura 10.22 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando el GAC, se ha encontrado los valores de 98,97% de eficiencia para eliminar la E1 y de 98,06% para eliminar el NP.

Después de estos ensayos, la próxima tecnología de tratamiento de agua empleada fue la tecnología de membranas, cuyos resultados se exponen en el siguiente subtítulo.

10.2.2 – Tecnología de membranas

Los resultados obtenidos realizando el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada, utilizando la tecnología de membrana, a escala de laboratorio, se presentan en los subtítulos 10.2.2.1 (membrana de ultrafiltración), 10.2.2.2 (membrana de

nanofiltración) y 10.2.2.3 (membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración), a continuación.

10.2.2.1 – Tratamiento con la membrana de ultrafiltración

Los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente, utilizando la membrana de ultrafiltración (UF), se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la estrona y el nonilfenol, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente.

Se han realizado 12 repeticiones y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.23 y 10.24 para la E1 y para el NP, respectivamente.

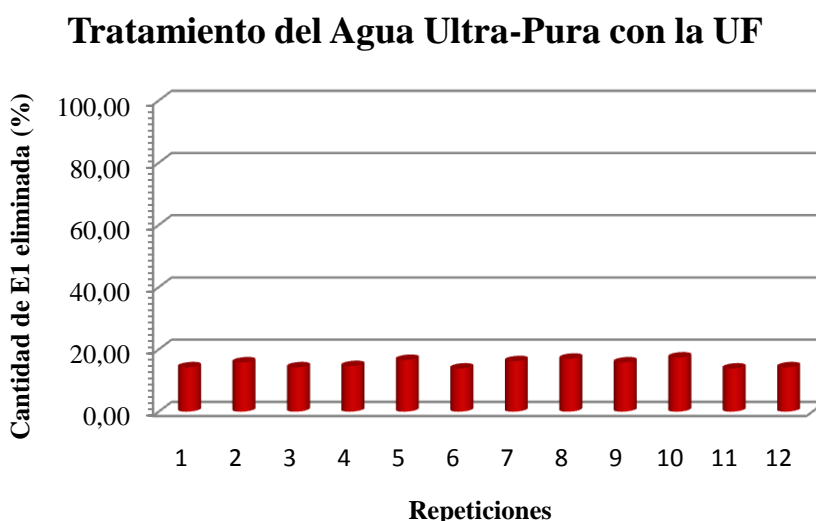


Figura 10.23 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar la E1, a 25 °C.

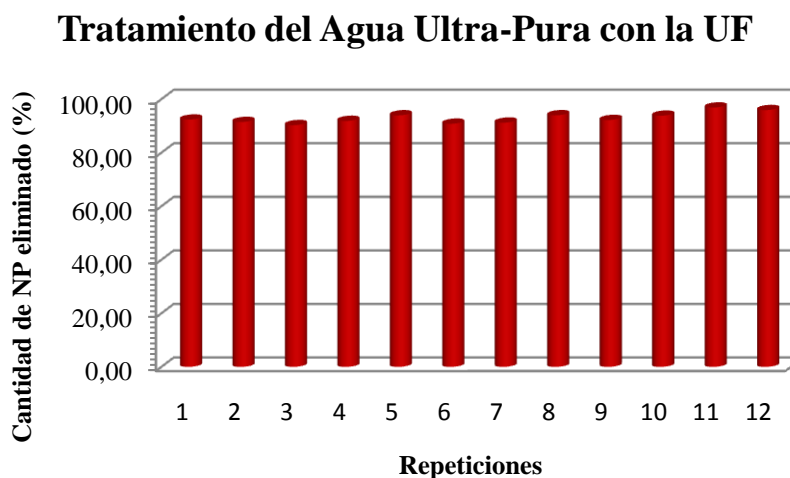


Figura 10.24 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando la UF, se ha encontrado los valores de 15,32% de eficiencia para eliminar la E1 y de 92,90% para eliminar el NP.

10.2.2.2 – Tratamiento con la membrana de nanofiltración

Los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada, utilizando la membrana de nanofiltración (NF), se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la E1 y el NP, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente. Se han realizado 12 repeticiones y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.25 y 10.26 para la E1 y para el NP, respectivamente.

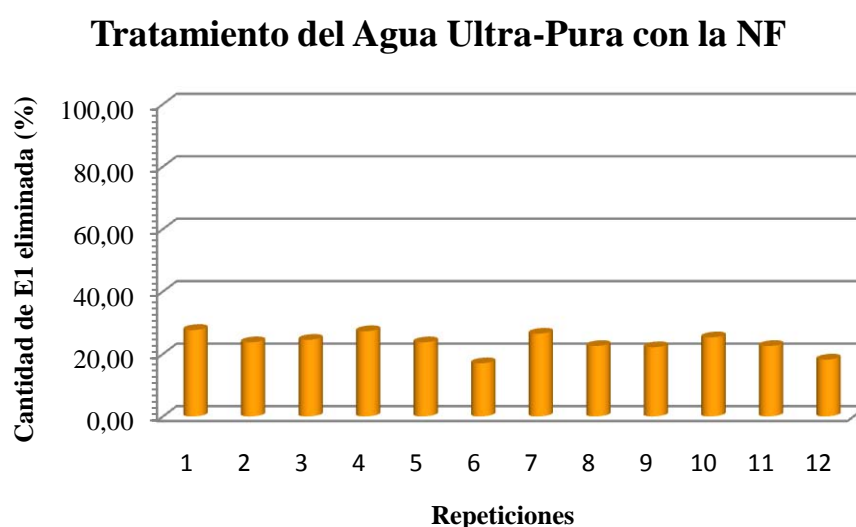


Figura 10.25 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la NF para eliminar la E1, a 25 °C.

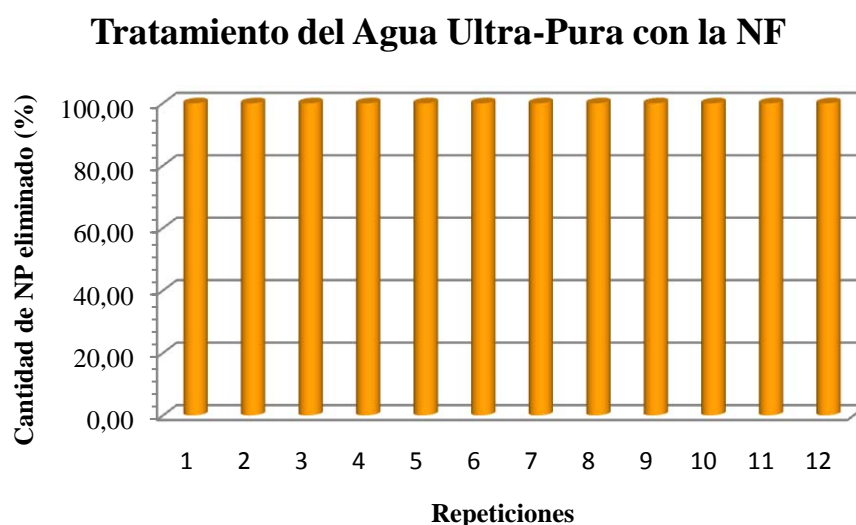


Figura 10.26 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la NF para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando la NF, se ha encontrado los valores de 23,42% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,90% para eliminar el NP.

10.2.2.3 – Tratamiento con la membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración

Los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando la membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración (UF + NF), se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la estrona y el nonilfenol, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente.

Se han realizado 12 repeticiones y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.27 y 10.28 para la E1 y para el NP, respectivamente, habiendo sacado el valor anómalo de la Figura 10.27.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando (UF + NF), se ha encontrado los valores de 22,06% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,90% para eliminar el NP.

Con estos datos, se pudo obtener las eliminaciones medias mostradas en la Tabla 10.17, para la E1 y para el NP, utilizando las membranas de UF, de NF y de (UF + NF), utilizando el agua ultra-pura previamente contaminada con los disruptores endocrinos estudiados.

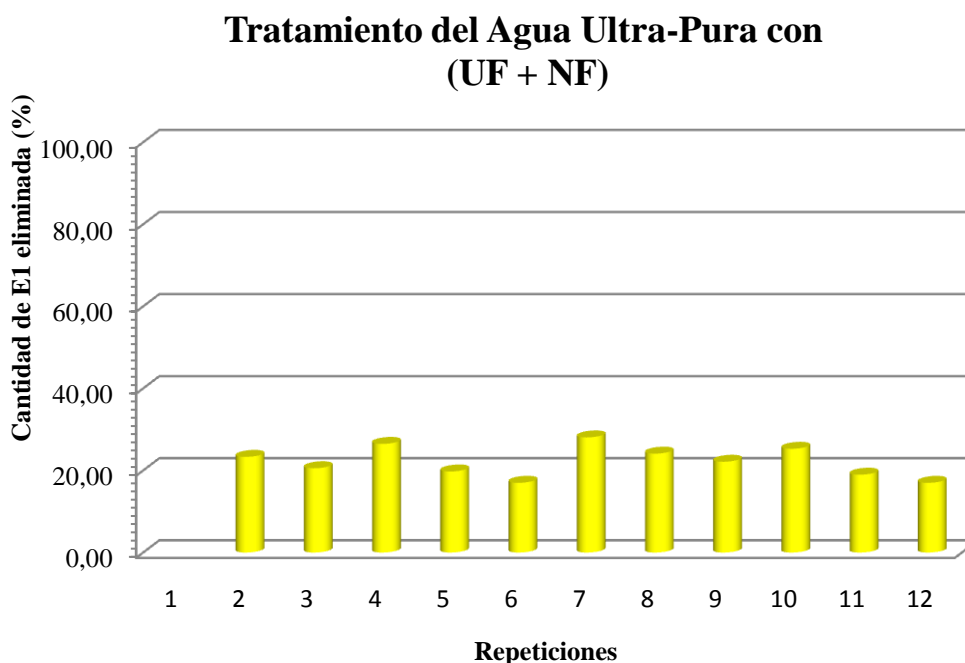


Figura 10.27 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando (UF + NF) para eliminar la E1, a 25 °C.

Tratamiento del Agua Ultra-Pura con (UF + NF)

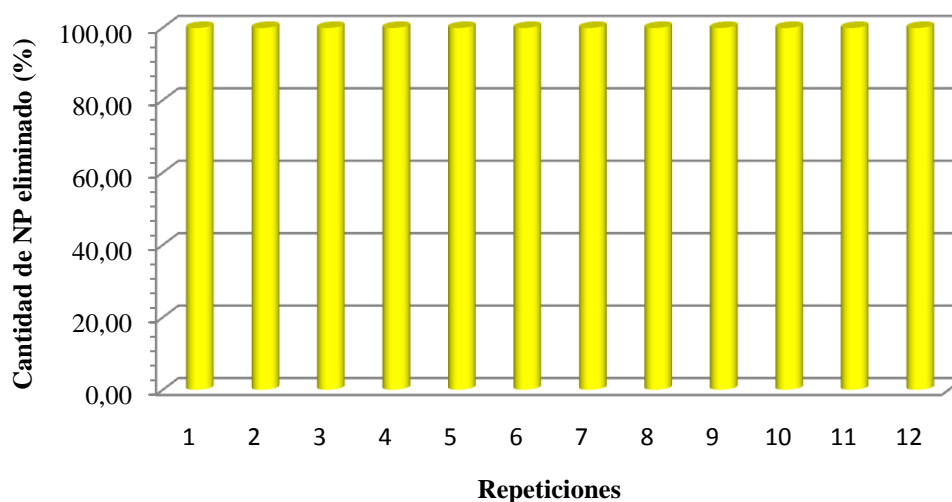


Figura 10.28 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua ultra-pura, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la (UF + NF) para eliminar el NP, a 25 °C.

Tabla 10.17 - Eliminaciones, en porcentaje, obtenidas utilizando el agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando las membranas de UF, de NF y de (UF + NF).

Contaminantes	Eliminación (%)		
	UF	NF	UF + NF
Estrona	15,32	23,42	22,06
Nonilfenol	92,90	99,90	99,90

Después de realizar todos los ensayos para el tratamiento del agua ultra-pura, previamente contaminada con los disruptores endocrinos estudiados, la próxima etapa de tratamientos utilizó el agua superficial del Río *João Leite* como muestra acuosa, también contaminada previamente con E1 y NP, cuyos resultados se exponen a continuación.

10.3 – RESULTADOS DE LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON EL AGUA SUPERFICIAL

Este subtítulo presenta los resultados de los ensayos realizados para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, previamente contaminada con estrona y nonilfenol, simultáneamente. Los tratamientos realizados utilizaron tecnologías aisladas como: carbón activo en polvo (PAC), carbón activo en grano (GAC), membrana de ultrafiltración (UF), membrana de ultrafiltración seguida por la membrana de nanofiltración (UF + NF) y tratamiento convencional (TC), cuyos resultados se presentan en los subtítulos 10.3.1, 10.3.2, 10.3.3, 10.3.4 y 10.3.5, respectivamente; y tecnologías combinadas, como: (TC + GAC), (TC + UF), (TC + UF + NF), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF), presentados en los subtítulos: 10.3.6.1, 10.3.6.2, 10.3.6.3, 10.3.6.4, 10.3.6.5 y 10.3.6.6, respectivamente.

10.3.1 – Tratamiento utilizando el PAC

Los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, previamente contaminada con E1 (2,5 µg/L) y NP (75 µg/L), simultáneamente, utilizando el carbón activo en polvo (PAC), como tecnología de tratamiento, se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis.

La dosis encontrada para el PAC-BON (de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*), por la isoterma de adsorción, es de 30 mg/L para adsorber la estrona y el nonilfenol, simultáneamente, a 25 °C, por el tiempo de contacto de 2 horas.

Con estos procedimientos, se han realizado 12 repeticiones, en dos etapas distintas, y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.29 y 10.30 para la E1 y para el NP, respectivamente. El resultado sacado de la gráfica corresponde a un valor anómalo.

Tratamiento del Agua Superficial con PAC

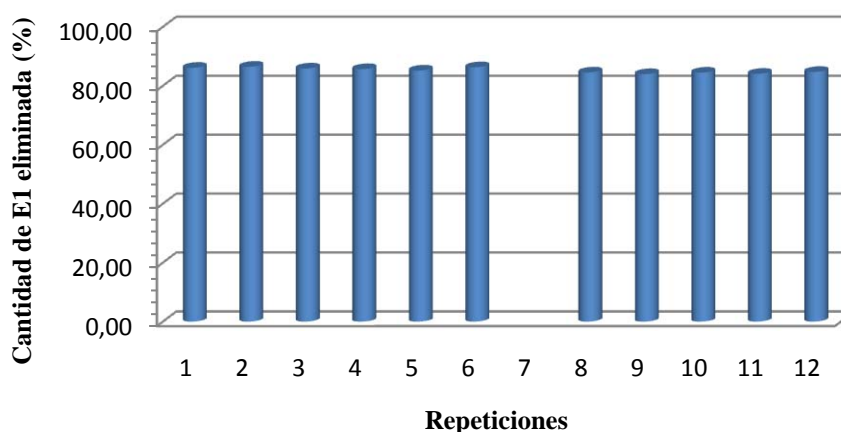


Figura 10.29 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar la E1, a 25 °C.

Tratamiento del Agua Superficial con PAC

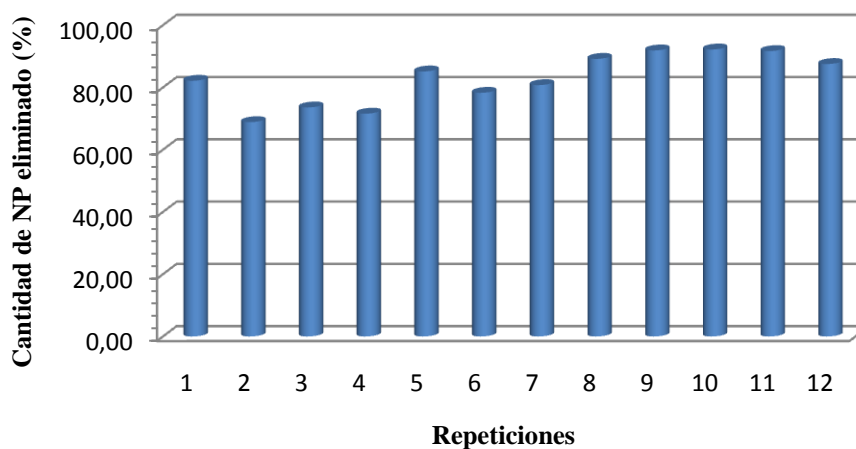


Figura 10.30 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el PAC para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando el PAC, se ha encontrado los valores de 85,20 % de eficiencia para eliminar la E1 y de 82,74% para eliminar el NP.

A continuación se presentan los resultados encontrados con el tratamiento utilizando el carbón activo en grano (GAC).

10.3.2 – Tratamiento utilizando el GAC

Los ensayos para el tratamiento del agua superficial, previamente contaminada con E1 (2,5 µg/L) y NP (75 µg/L), simultáneamente, utilizando el carbón activo en grano (GAC) como tecnología de tratamiento, se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis.

La dosis encontrada para el GAC-BON (de la empresa *Bonechar – Carvão Ativado do Brasil Ltda.*), por la isoterma de adsorción, es de 24 mg/L para adsorber la estrona y el nonilfenol, simultáneamente, a 25 °C, por el tiempo de contacto de 2 horas. Así, la columna de filtración de 19 mm de diámetro se quedó con una altura de 5 cm de GAC, como se ha expuesto en el Capítulo de la Metodología.

Con estos procedimientos, se han realizado 12 repeticiones, en dos etapas distintas, y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.31 y 10.32 para la estrona y para el nonilfenol, respectivamente. El valor sacado de la Figura 10.31 fue considerado anómalo.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando el GAC, se ha encontrado los valores de 98,14% de eficiencia para eliminar la E1 y de 94,04% para eliminar el NP.

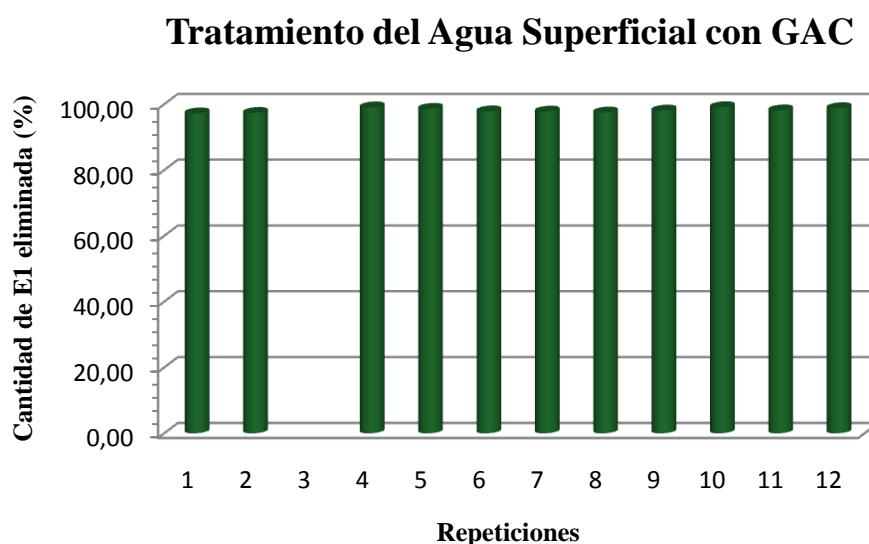


Figura 10.31 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar la E1, a 25 °C.

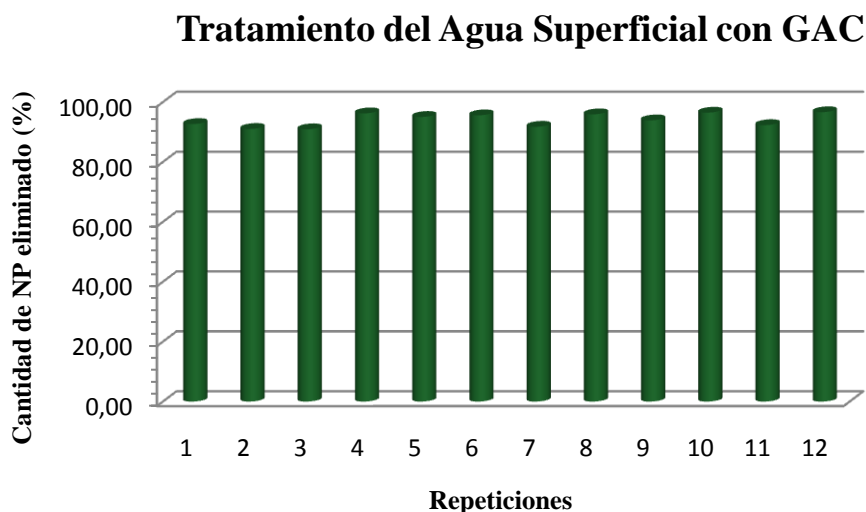


Figura 10.32 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando el GAC para eliminar el NP, a 25 °C.

Después de estos ensayos, la próxima tecnología de tratamiento de agua empleada fue la tecnología de membranas, cuyos resultados se exponen en los próximos subtítulos.

10.3.3 – Tratamiento utilizando la membrana de UF

Los ensayos para el tratamiento del agua superficial, previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente, utilizando la membrana de ultrafiltración (UF), se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la estrona y el nonilfenol, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente.

Se han realizado 12 repeticiones, en dos etapas distintas, y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.33 y 10.34 para la E1 y para el NP, respectivamente.

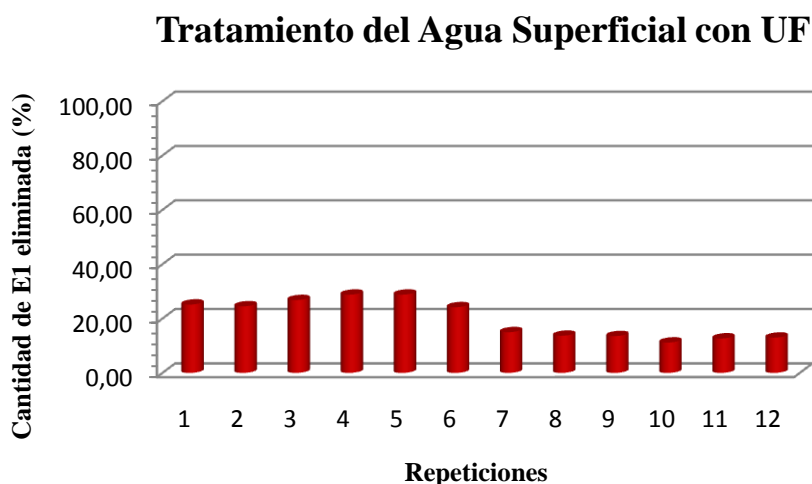


Figura 10.33 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar la E1, a 25 °C.

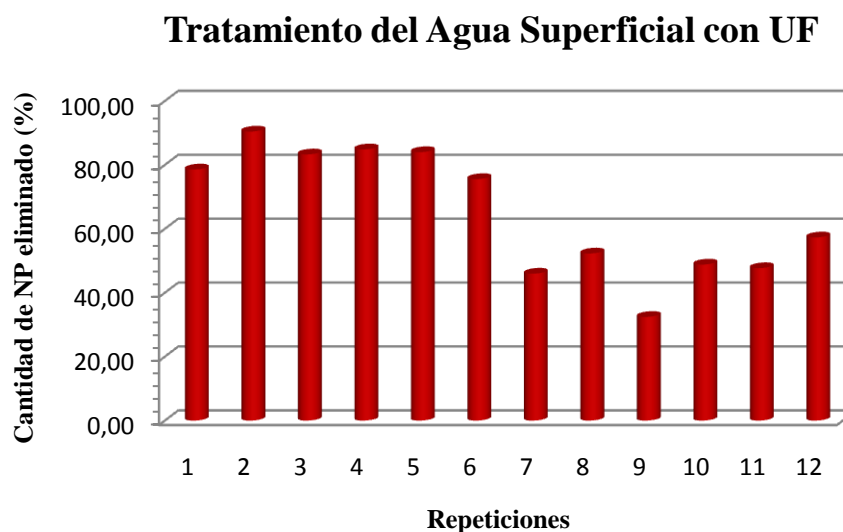


Figura 10.34 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la UF para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando la UF, se ha encontrado los valores de 19,78% de eficiencia para eliminar la E1 y de 65,10% para eliminar el NP.

Los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando la membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración se exponen en el Subtítulo 10.3.4 a continuación.

10.3.4 – Tratamiento utilizando la membrana de UF seguida por la de NF

Los ensayos para el tratamiento del agua superficial, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando la membrana de ultrafiltración seguida por la de nanofiltración (UF + NF), se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la estrona y el nonilfenol, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente.

Se han realizado 12 repeticiones, en dos etapas distintas, y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.35 y 10.36 para la E1 y para el NP, respectivamente. Los valores sacados de las Figuras 10.35 y 10.36 fueron considerados anómalos.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento utilizando (UF +NF), se ha encontrado los valores de 31,17% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,43% para eliminar el NP.

Con estos ensayos, se pudo obtener las eliminaciones medias mostradas en la Tabla 10.18, para la estrona y para el nonilfenol, utilizando las membranas de UF y de (UF + NF), utilizando el agua superficial previamente contaminada con los disruptores endocrinos estudiados.

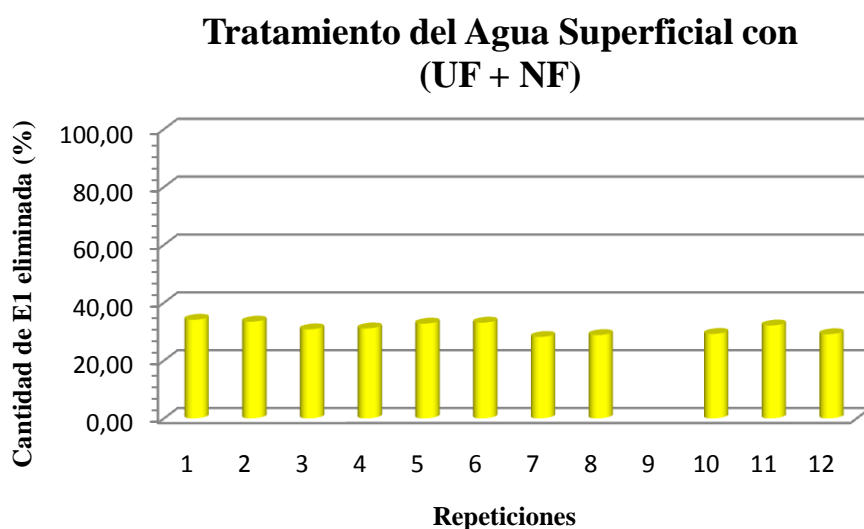


Figura 10.35 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, utilizando la (UF + NF) para eliminar la E1, a 25 °C.

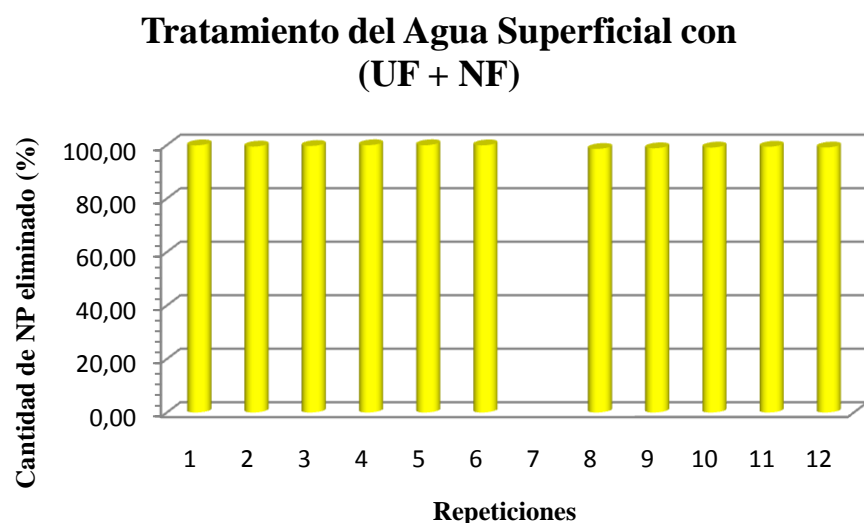


Figura 10.36 – Eficiencia del tratamiento (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio utilizando la (UF + NF) para eliminar el NP, a 25 °C.

Tabla 10.18 – Eliminaciones de los contaminantes E1 y NP, en porcentaje, obtenidas utilizando el agua superficial del Río *João Leite*, utilizando las membranas de UF y de (UF + NF).

Contaminantes	Eliminación (%)	
	UF	UF + NF
Estrona	19,78	31,17
Nonilfenol	65,10	99,43

Los resultados encontrados utilizando el tratamiento convencional del agua superficial, previamente contaminada con los disruptores endocrinos considerados, se presentan en el Subtítulo 10.3.5 a continuación.

10.3.5 – Tratamiento convencional

Los ensayos para el tratamiento convencional del agua superficial, previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente, se realizaron siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo 9 de esta tesis, con la finalidad de eliminar la estrona y el nonilfenol, con las concentraciones iniciales de 2,5 µg/L y de 75 µg/L, respectivamente.

Se han realizado 12 repeticiones, en dos etapas distintas, y encontrado los resultados presentados en las Figuras 10.37 y 10.38 para la E1 y para el NP, respectivamente.

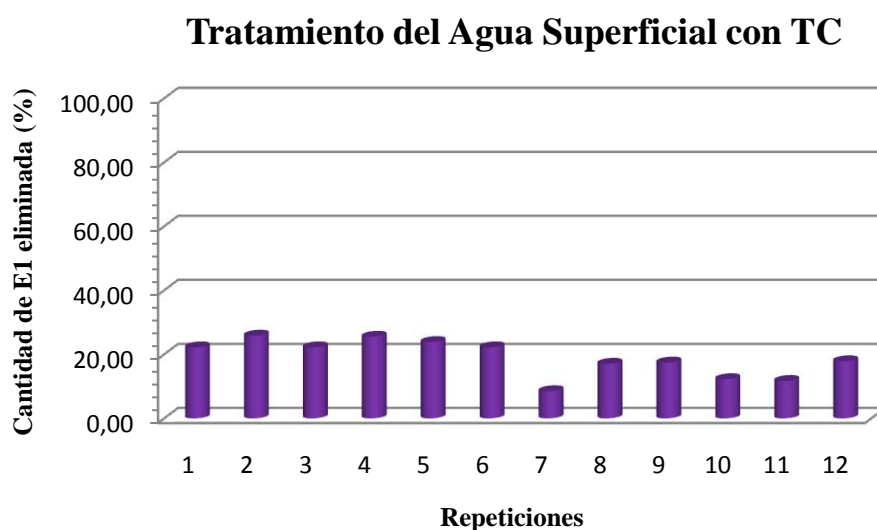


Figura 10.37 – Eficiencia del tratamiento convencional (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.



Figura 10.38 – Eficiencia del tratamiento convencional (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el tratamiento convencional, se ha encontrado los valores de 18,87% de eficiencia para eliminar la E1 y de 83,83% para eliminar el NP.

A continuación se presentan los resultados encontrados utilizando tecnologías combinadas de tratamiento de agua, para eliminar los disruptores endocrinos estudiados.

10.3.6 – Tratamientos combinados (utilizando más de una tecnología)

Este subtítulo presenta los resultados de los ensayos, a escala de laboratorio, para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, utilizando tratamientos combinados, para eliminar la E1 y el NP del agua.

Los resultados de estos tratamientos se refieren a: (TC + GAC), (TC + UF), (TC + UF + NF), (PAC + TC), (PAC + UF), (PAC + UF + NF), presentados en los Subtítulos 10.3.6.1, 10.3.6.2, 10.3.6.3, 10.3.6.4, 10.3.6.5 y 10.3.6.6, respectivamente.

10.3.6.1 – Tratamiento convencional + carbón activo en grano (TC + GAC)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el TC seguido del GAC, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme se muestran en las Figuras 10.39 (para la E1) y 10.40 (para el NP). El valor sacado de la Figura 10.40 fue considerado anómalo.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (TC + GAC), se ha encontrado los valores de 98,40% de eficiencia para eliminar la E1 y de 98,93% para eliminar el NP.



Figura 10.39 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + GAC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

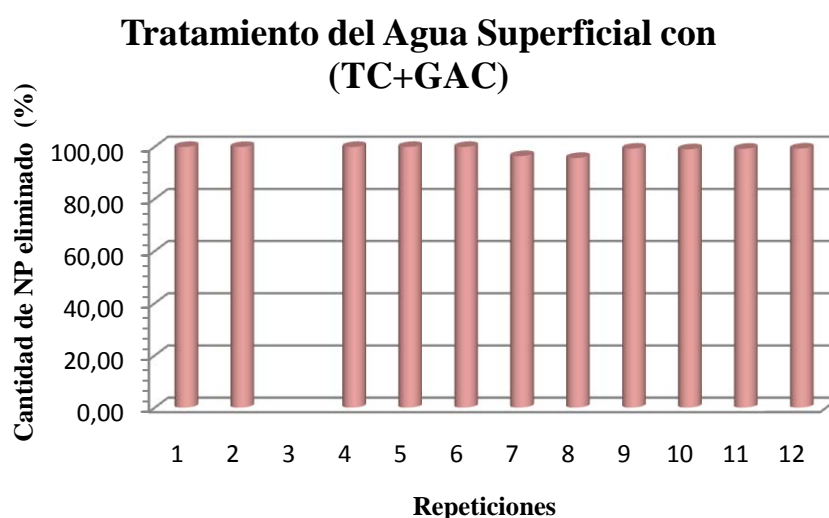


Figura 10.40 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + GAC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

El próximo subtítulo presenta los resultados obtenidos con los tratamientos (TC + UF).

10.3.6.2 – Tratamiento convencional + membrana de ultrafiltración (TC + UF)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el TC seguido de la UF, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme se muestran en las Figuras 10.41 (para la E1) y 10.42 (para el NP).

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (TC + UF), se ha encontrado los valores de 27,20% de eficiencia para eliminar la E1 y de 83,80% para eliminar el NP.

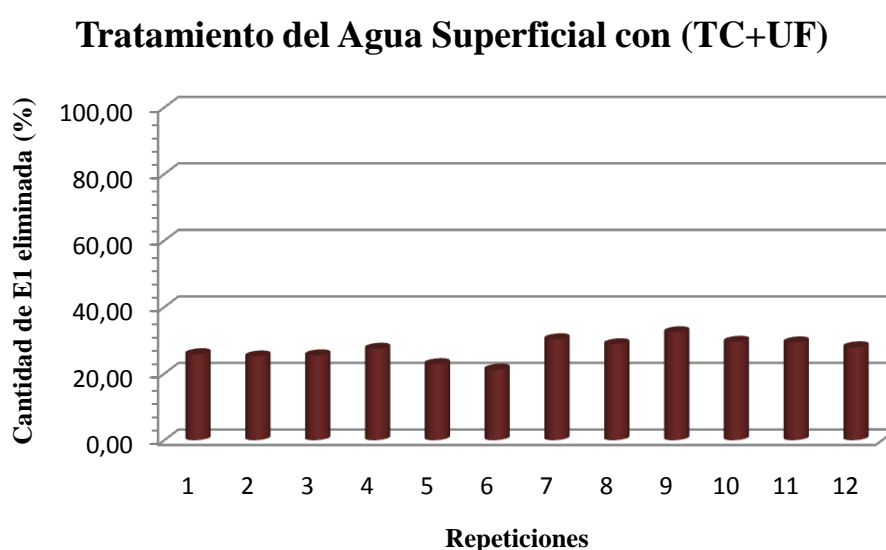


Figura 10.41 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

Tratamiento del Agua Superficial con (TC+UF)

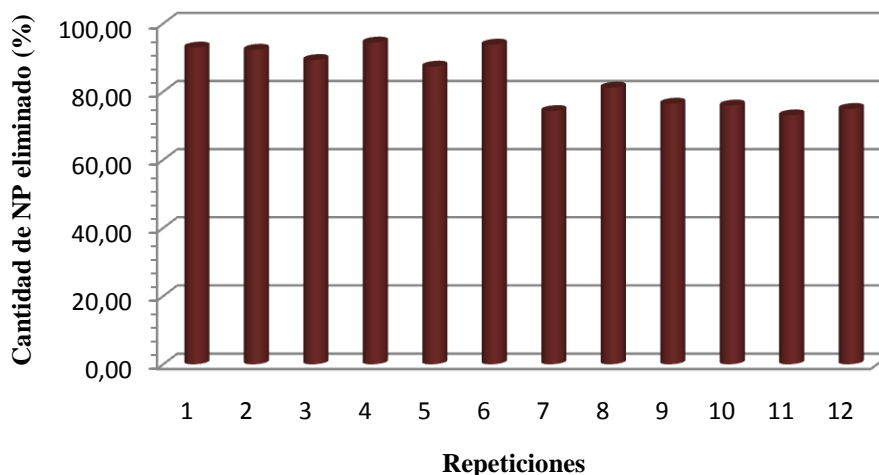


Figura 10.42 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

El próximo subtítulo presenta los resultados obtenidos en los tratamientos (TC+UF+NF).

10.3.6.3 – Tratamiento convencional + membrana de ultrafiltración + membrana de nanofiltración (TC + UF + NF)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el TC, seguido de la UF y por último la NF, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme se muestran en las Figuras 10.43 (para la E1) y 10.44 (para el NP). El valor sacado de la Figura 10.44 fue considerado anómalo.

Tratamiento del Agua Superficial con (TC+UF+NF)

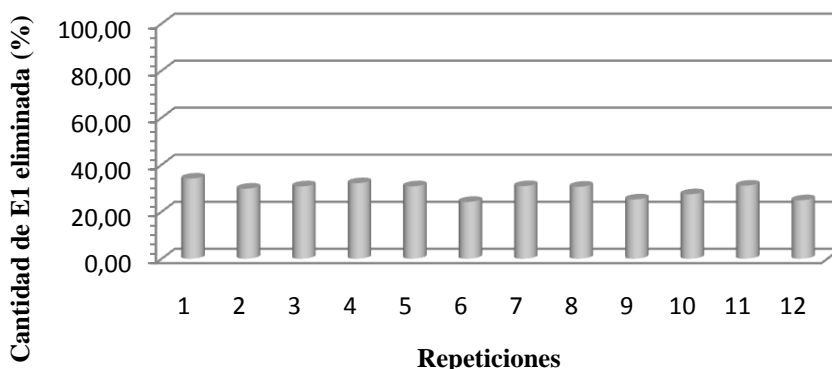


Figura 10.43 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

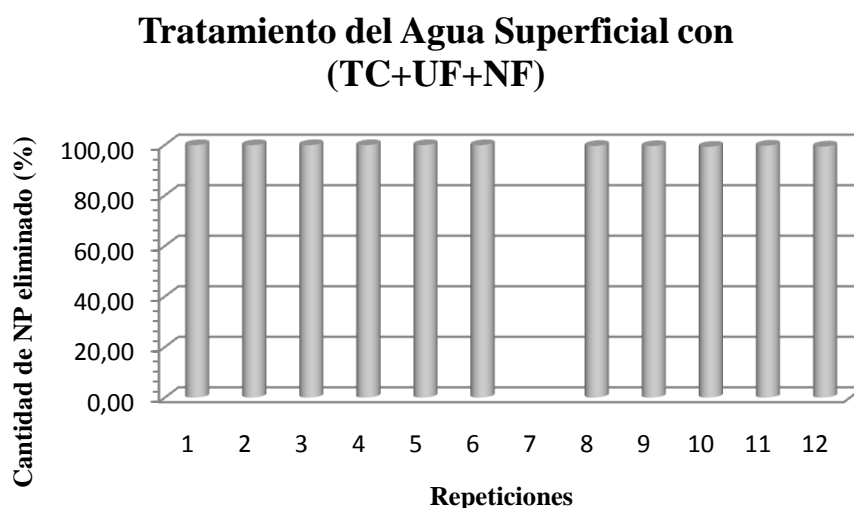


Figura 10.44 – Eficiencia de los tratamientos combinados (TC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (TC + UF + NF), se ha encontrado los valores de 29,32% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,70% para eliminar el NP.

El próximo subtítulo presenta los resultados obtenidos en los tratamientos (PAC + TC).

10.3.6.4 – Carbón activo en polvo + tratamiento convencional (PAC + TC)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el PAC y en seguida el TC, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme se muestran en las Figuras 10.45 (para la estrona) y 10.46 (para el nonilfenol). Los valores sacados de las gráficas se consideraron anómalos.

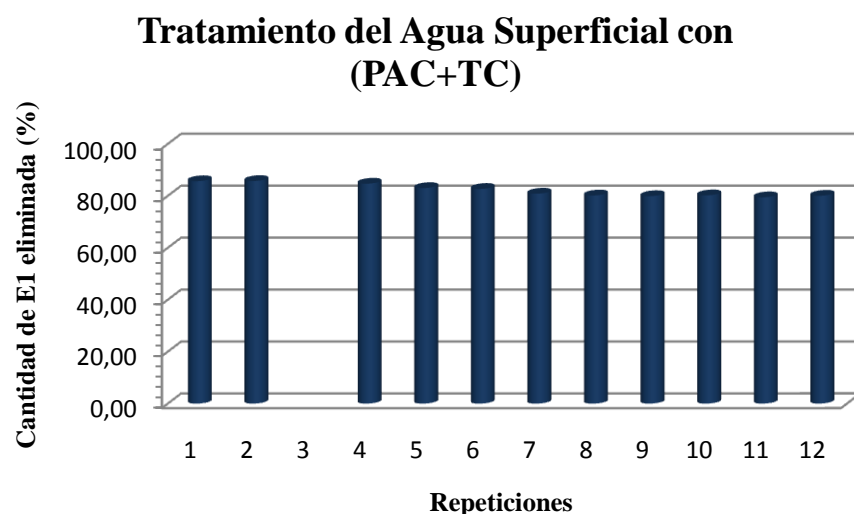


Figura 10.45 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + TC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

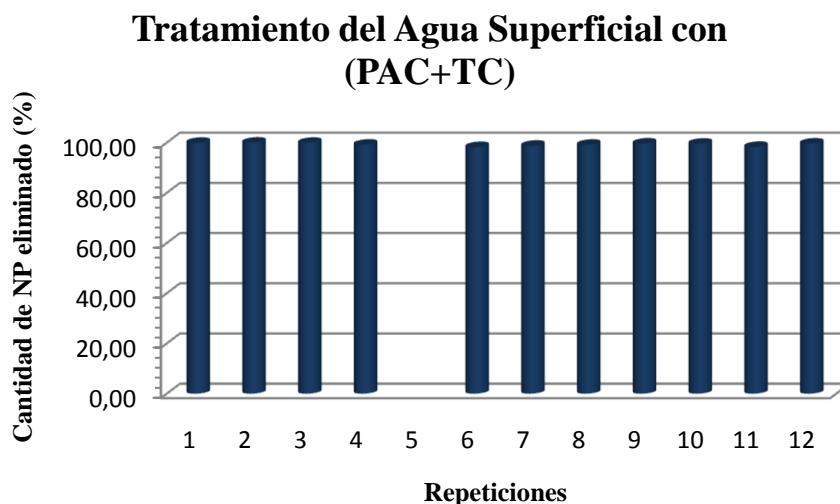


Figura 10.46 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + TC) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (PAC + TC), se ha encontrado los valores de 82,04% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,28% para eliminar el NP.

El próximo subtítulo presenta los resultados obtenidos de los tratamientos (PAC + UF).

10.3.6.5 – Carbón activo en polvo + membrana de ultrafiltración (PAC + UF)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos de los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el PAC y en seguida la UF, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme son mostrados en las Figuras 10.47 (para la E1) y 10.48 (para el NP).

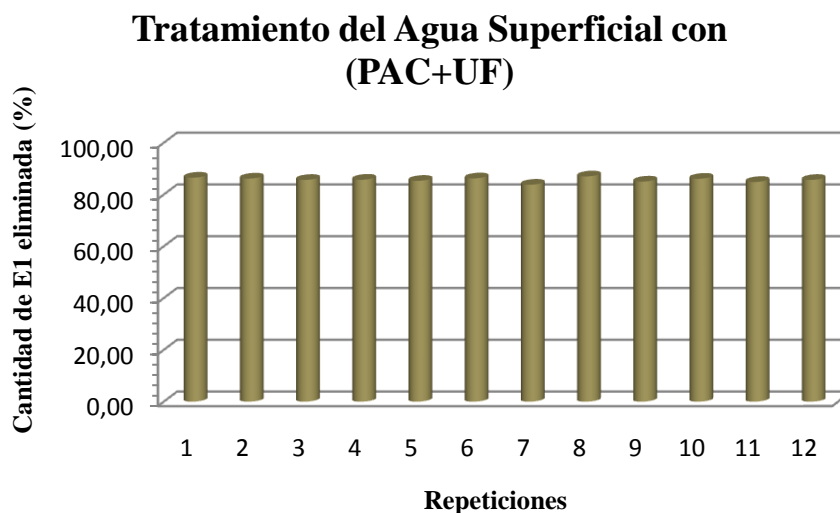


Figura 10.47 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

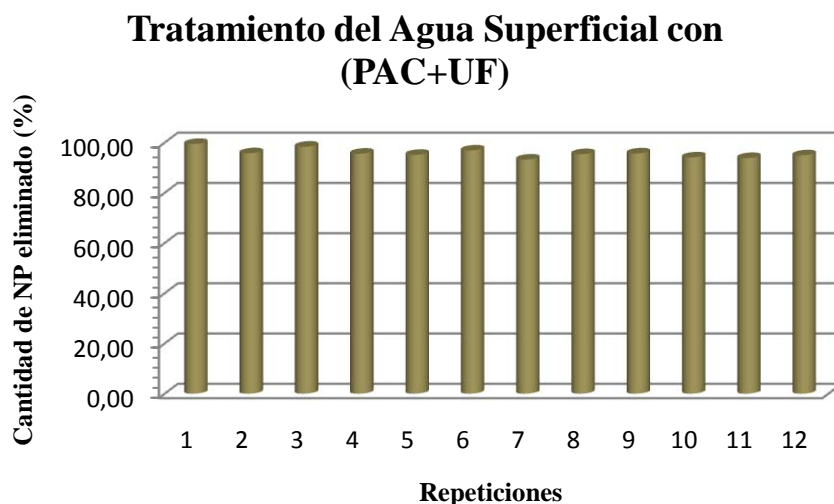


Figura 10.48 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (PAC + UF), se ha encontrado los valores de 85,68% de eficiencia para eliminar la E1 y de 95,69% para eliminar el NP.

El próximo subtítulo presenta los resultados obtenidos en los tratamientos (PAC+UF+NF).

10.3.6.6 – Carbón activo en polvo + membrana de ultrafiltración + membrana de nanofiltración (PAC + UF + NF)

Este subtítulo presenta los resultados obtenidos en los ensayos de tratamiento de agua superficial del Río *João Leite*, a escala de laboratorio, para eliminar E1 y NP, simultáneamente, utilizando el PAC, seguido de la UF y por último la NF, como tecnologías de tratamiento de agua, conforme son mostrados en las Figuras 10.49 (para la E1) y 10.50 (para el NP). Los valores sacados de las gráficas se consideraran anómalos.

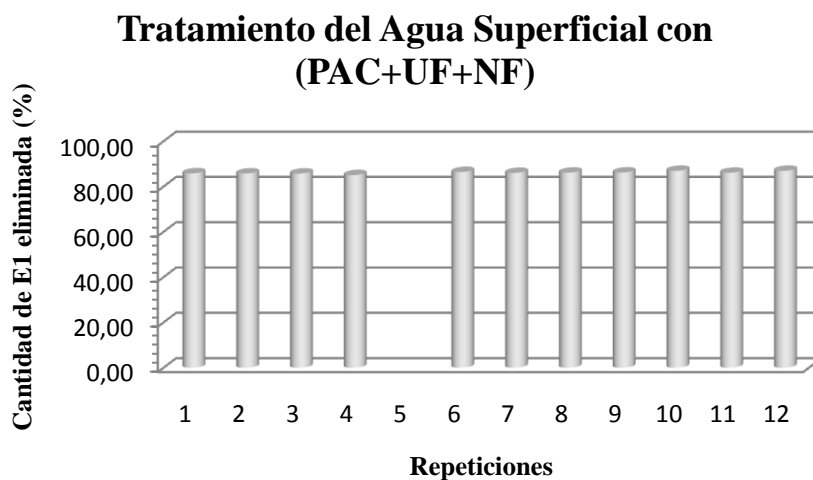


Figura 10.49 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar la E1, a 25 °C.

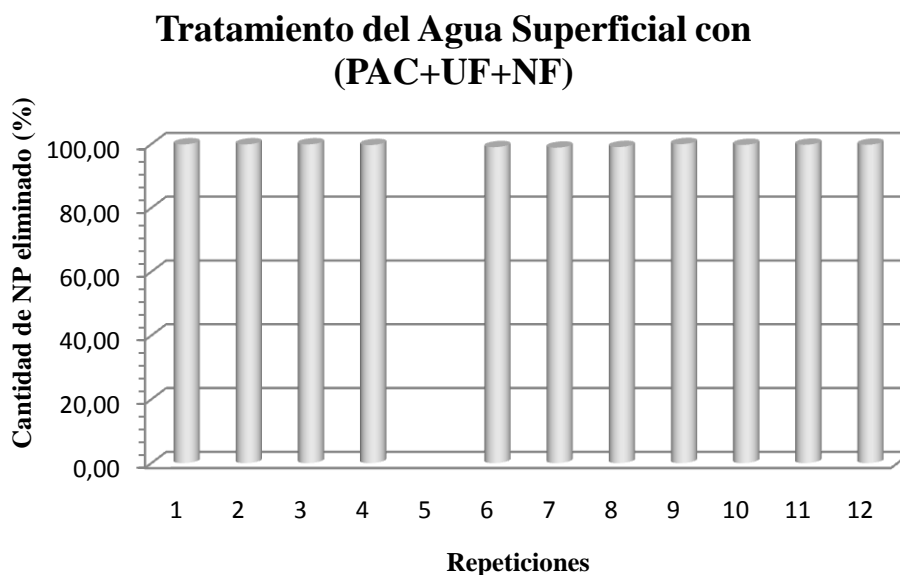


Figura 10.50 – Eficiencia de los tratamientos combinados (PAC + UF + NF) (en %) del agua superficial, previamente contaminada, a escala de laboratorio, para eliminar el NP, a 25 °C.

Haciendo la media de los resultados obtenidos con el (PAC + UF + NF), se ha encontrado los valores de 86,13% de eficiencia para eliminar la E1 y de 99,59% para eliminar el NP.

El próximo Subtítulo presenta el comportamiento de algunos parámetros de calidad del agua medidos antes (agua bruta) y después de los ensayos (agua tratada).

10.4 – COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA FRENTE A LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS

Se han determinado algunos parámetros de calidad del agua antes y después de los tratamientos realizados con el agua superficial del Río *João Leite*, a 25°C, como por ejemplo los parámetros físicos: temperatura, color aparente, turbidez, conductividad y sólidos totales disueltos (SDT); los parámetros químicos: alcalinidad, carbono orgánico total (COT) y pH; y los parámetros microbiológicos, como: *Escherichia coli*, coliformes totales, *Streptococos* y recuento de bacterias.

Para el tratamiento convencional (TC) se ha acompañado, además de estos parámetros, el aluminio residual, habiendo encontrado el valor de 0,03 mg/L de aluminio en las muestras tratadas.

Las Tablas 10.19 (media de los parámetros físicos y químicos obtenidos de los ensayos utilizando las tecnologías de tratamiento de agua), 10.20 (parámetros microbiológicos obtenidos de los ensayos utilizando una tecnología de tratamiento de agua aislada) y 10.21 (parámetros microbiológicos obtenidos de los ensayos utilizando tecnologías combinadas de tratamiento de agua) y las Figuras 10.51 a 10.56 muestran estos resultados.

Tabla 10.19 – Parámetros físicos y químicos de calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, en cada etapa de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.

Tratamientos		Parámetros de Calidad del Agua						
		Alcalinidad (mg/L de CaCO ₃)	Color Aparente (uH)	Conductividad (μS/cm)	COT (ppm)	pH	SDT (ppm)	Turbidez (uT)
Media de la 1ª y 2ª Etapas de los Tratamientos	Agua Bruta	51,0	170	870	0,83	7,06	365	17,5
	TC	22,3	12	396	0,77	5,82	166	0,6
	GAC	75,9	90	416	2,10	8,29	175	12,8
	UF	50,2	13	366	0,17	7,75	153	0,7
	(UF+NF)	47,8	5	241	0,21	7,89	101	0,4
	PAC	49,9	48	363	0,20	7,81	152	7,1
	TC+GAC	38,2	9	507	0,30	7,41	213	0,5
	TC+UF	23,8	6	436	0,64	5,99	183	0,4
	TC+ (UF+NF)	24,2	11	475	0,81	6,25	200	0,3
	PAC+TC	21,0	10	619	0,92	6,16	260	1,0
	PAC+UF	50,5	8	470	0,13	7,62	198	0,5
	PAC+ (UF+NF)	49,8	6	444	0,07	7,48	187	0,3

Tabla 10.20 – Parámetros microbiológicos de la calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, utilizando una sola tecnología de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.

Parámetros Microbiológicos de la Calidad del Agua	Agua Bruta	Tratamientos Realizados				
		TC	GAC	UF	(UF + NF)	PAC
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100 mL)	460	A	P	A	A	P
<i>Streptococcus</i> (NMP/100 ml)	555	A	14	A	A	16
Coliformes totales (NPM/100 ml)	2815	P	P	A	A	P
Recuento de bacterias heterotróficas (UFC/mL)	-	8	178	301	6500	195

A = ausente; P = presente.

Tabla 10.21 – Parámetros microbiológicos de la calidad del agua obtenidos antes y después de los ensayos para el tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, utilizando tecnologías combinadas de tratamiento, a escala de laboratorio, a 25 °C de temperatura.

Parámetros Microbiológicos de la Calidad del Agua	Agua Bruta	Tratamientos Realizados					
		TC + GAC	TC + UF	TC + (UF+NF)	PAC + TC	PAC + UF	PAC + (UF+NF)
<i>Escherichia coli</i> (NMP/100 mL)	460	A	A	A	A	A	A
<i>Streptococcus</i> (NMP/100 ml)	555	A	A	A	A	A	A
Coliformes totales (NPM/100 ml)	2815	P	A	A	A	P	A
Recuento de bacterias heterotróficas (UFC/mL)	-	457	47	19	17	114	15

A = ausente; P = presente.

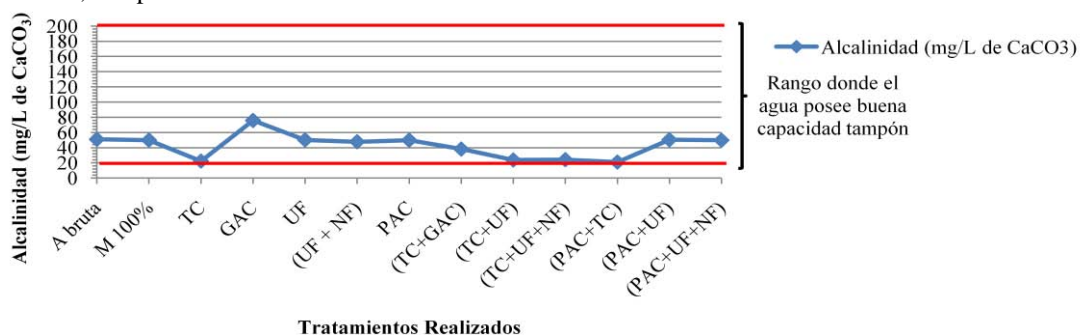


Figura 10.51 – Gráfica de la alcalinidad, en mg/L de CaCO_3 , del agua obtenida antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río João Leite, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

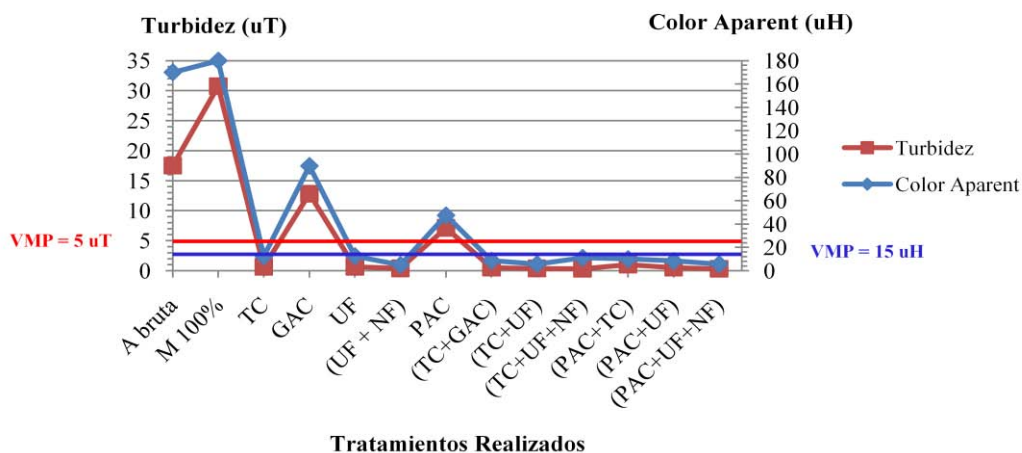


Figura 10.52 – Gráfica de la turbidez, en uT (unidad de turbidez) y del color aparente, en uH (unidad Hazen = mg Pt-Co/L), del agua obtenidos antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río João Leite, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

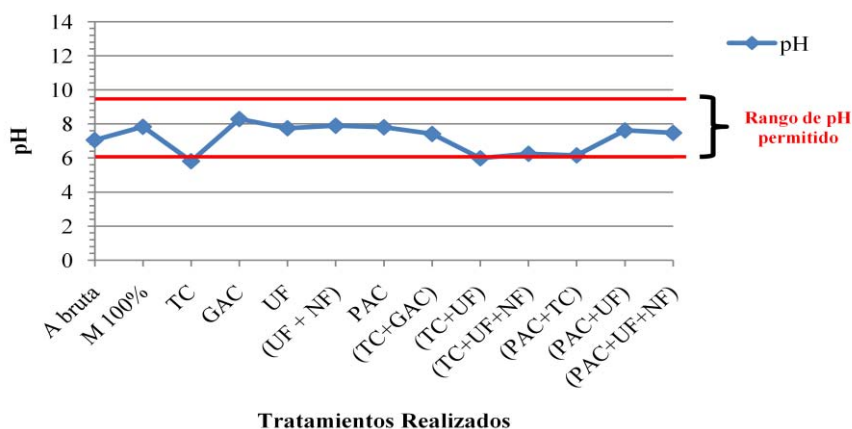


Figura 10.53 – Gráfica del pH del agua obtenido antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río João Leite, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

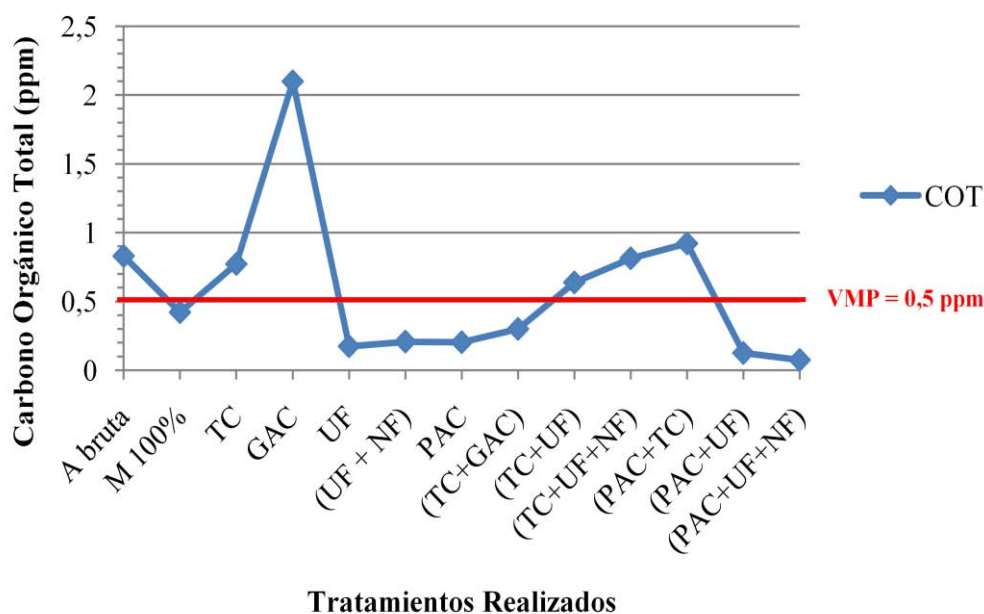


Figura 10.54 – Gráfica del carbono orgánico total (COT), en ppm (partes por millón), presente en el agua, obtenido antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

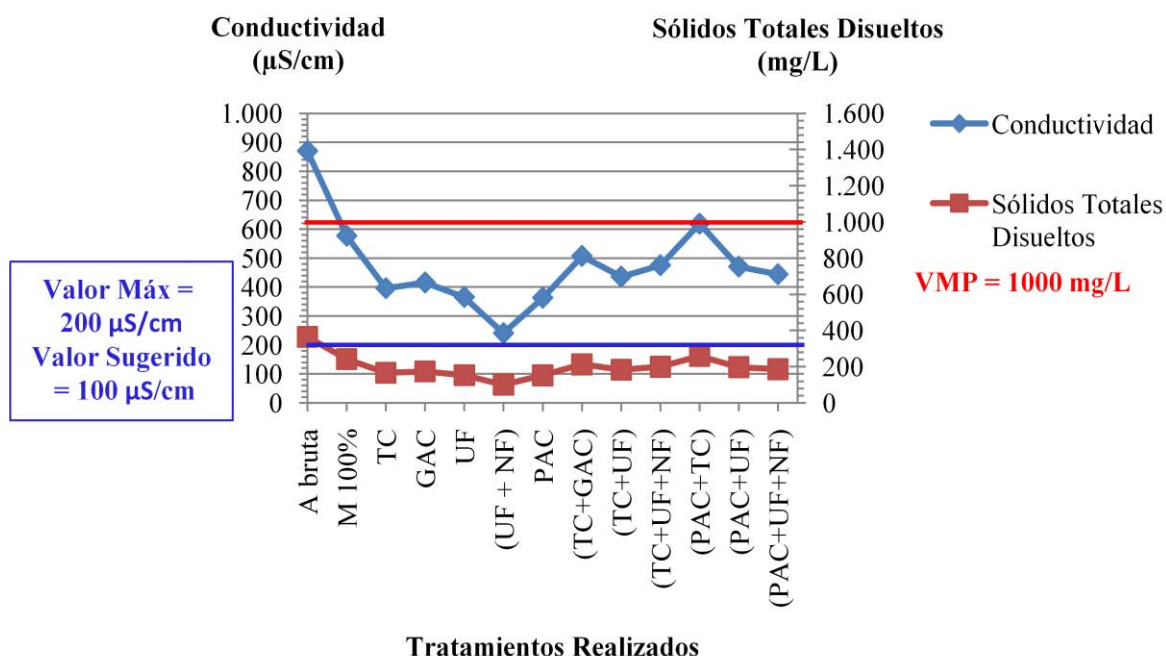


Figura 10.55 – Gráfica de los sólidos totales disueltos (SDT), en mg/L, y de la conductividad del agua, en µS/cm, obtenidos antes y después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

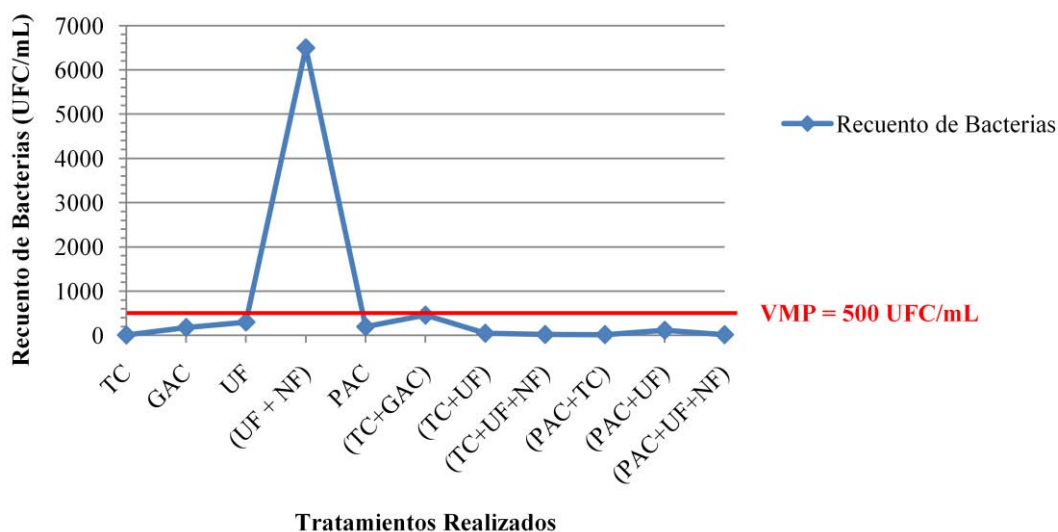


Figura 10.56 – Gráfica del recuento de bacterias heterotróficas en el agua, en UFC/mL (unidad formadora de colonia por mililitro), obtenido después de los ensayos de tratamiento del agua superficial del Río *João Leite*, a 25 °C de temperatura, a escala de laboratorio.

A continuación se presentan las discusiones de los resultados obtenidos referentes a los distintos tratamientos para eliminar la E1 y el NP del agua ultra-pura y del agua superficial del Río *João Leite*, ambas previamente contaminadas con los disruptores endocrinos considerados.

10.5 – DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La discusión de los resultados se ha realizado con base a las comparaciones entre las eficiencias de los tratamientos realizados, en escala de laboratorio, para eliminar la estrona y el nonilfenol, simultáneamente, del agua ultra-pura y del agua del Río *João Leite*. Estas discusiones se presentan en los subtítulos 10.5.1 (para el agua ultra-pura), 10.5.2 (para el agua superficial) y 10.5.3 (comparando los resultados obtenidos de los dos tipos de muestras acuosas).

10.5.1 – Tratamientos realizados utilizando el agua ultra-pura

10.5.1.1 - Introducción

Para efectos de comparación, se han realizado los estudios estadísticos de los resultados obtenidos de los ensayos de tratamiento de agua, realizados a escala de laboratorio, en un único día. Las medias, los desvíos-padrones y los desvíos normales relativos de los resultados de los tratamientos realizados, para eliminar la E1 y el NP del agua ultra-pura, previamente contaminada, se muestran en la Tabla 10.22.

Para una mejor visualización de los resultados, la Figura 10.57 muestra la comparación entre la eficiencia de los tratamientos realizados con el agua ultra-pura contaminada con E1 y con NP, mostrando la cantidad media de los contaminantes eliminados (en %), por los respectivos tratamientos.

Tabla 10.22 – Eficiencia de los diferentes tipos de tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, realizados a escala de laboratorio, a 25°C, con objeto de eliminar la E1 y el NP.

Eficiencia de los tratamientos		Tecnologías de Tratamientos de Agua				
		PAC	GAC	UF	NF	UF + NF
Estrona	Media (%)	81,7787	98,9667	15,3162	23,4190	22,0625
	SD (%)	13,8441	0,38515	1,29594	3,29027	3,744809
	RSD (%)	16,9288	0,38917	8,46121	14,0496	16,97362
Nonilfenol	Media (%)	98,8170	98,0644	92,9040	99,9007	99,9007
	SD (%)	0,77971	1,133776	2,03977	1,5E-14	1,48E-14
	RSD (%)	0,78904	1,156154	2,19557	1,5E-14	1,49E-14

SD = Desvío-patrón; RSD = Desvío-patrón relativo.

Eficiencia de los Tratamientos del Agua Ultra-Pura Contaminada con E1 y NP

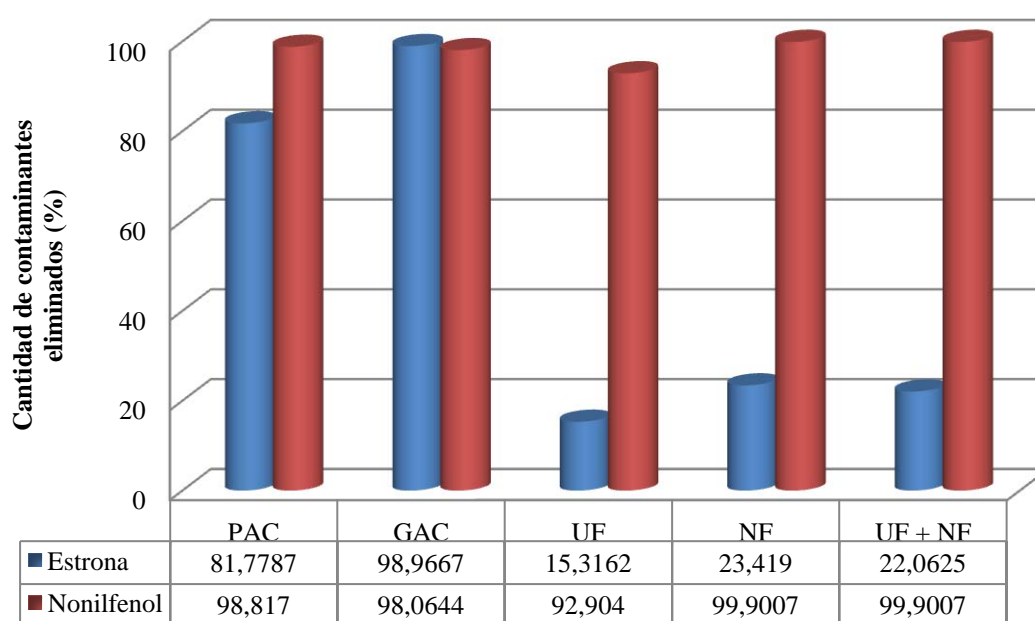


Figura 10.57– Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua ultra-pura, a 25 °C, previamente contaminada con 2,5 µg/L de E1 y con 75 µg/L de NP, utilizando PAC, GAC, UF, NF y (UF + NF).

De acuerdo con los valores de la Tabla 10.22 y de la gráfica de la Figura 10.57, se pudo observar que los tratamientos fueron más eficientes para la eliminación del nonilfenol que de la estrona, de una manera general. Mientras que la eficiencia de los tratamientos del agua para eliminar el NP fue superior a 92,90% para todos los tratamientos, tres de los tratamientos para eliminar la E1 se mostraron ineficientes, con valores de 15,32 % para UF, 23,42% para NF y 22,06% para (UF + NF).

La mejor tecnología de tratamiento para eliminar la E1 en agua ultra-pura, previamente contaminada, fue el GAC, con 98,97% de eficiencia, seguida por el PAC con 81,78% de

eficiencia. Y, la mejor tecnología para eliminar el NP fue la membrana de NF y las membranas de (UF + NF), ambas con 99,90% de eficiencia, indicando que la NF fue suficiente para eliminar el NP y que la tecnología de la UF antes de la NF no contribuyó para mejorar la eficiencia de la NF. La segunda tecnología más importante para eliminar NP del agua fue el PAC, con 98,82% de eficiencia, seguida por el GAC, con 98,06% de eficiencia. Como última tecnología importante para eliminar el NP está la UF con 92,90% de eficiencia.

Para mejorar aún más la visualización de los resultados, la Tabla 10.23 muestra las secuencias de las eficiencias de los tratamientos para eliminar los disruptores endocrinos considerados (con sus respectivos intervalos de confianza, "I.C."), partiendo de la mayor eficiencia a la menor; y las Figuras 10.58 y 10.59 presentan las gráficas de las eficiencias de los tratamientos, con los intervalos de confianza, para eliminar la estrona y el nonilfenol, respectivamente.

Tabla 10.23 – Secuencia de la eficiencia de los tratamientos realizados para eliminar E1 y NP del agua ultra-pura, a 25 °C.

Disruptores Endocrinos	Eficiencia (%) de los Tratamientos Realizados para eliminar los respectivos Disruptores Endocrinos				
Estrona	GAC (98,97%) (I.C. = 0,24%)	>	PAC (81,78%) (I.C. = 8,71%)	>	NF > (UF + NF) > (UF) (23,42%) (22,06%) (15,32%) (I.C. = 2,07%) (I.C. = 2,52%) (I.C. = 0,82%)
Nonilfenol	NF (99,90%) (I.C. = 9,44%)	>	(UF + NF) (99,90%) (I.C. = 9,31%)	>	PAC > GAC > UF (98,82%) (98,06%) (92,90%) (I.C. = 0,52%) (I.C. = 0,76%) (I.C. = 1,28%)

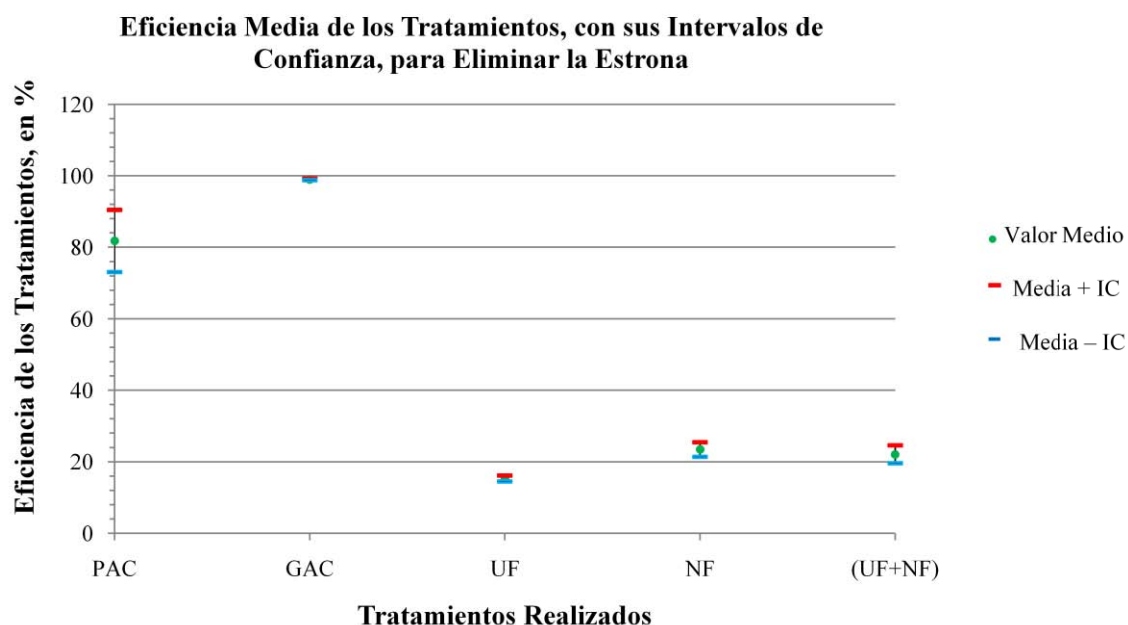


Figura 10.58 – Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar la estrona del agua ultra-pura, a 25 °C.

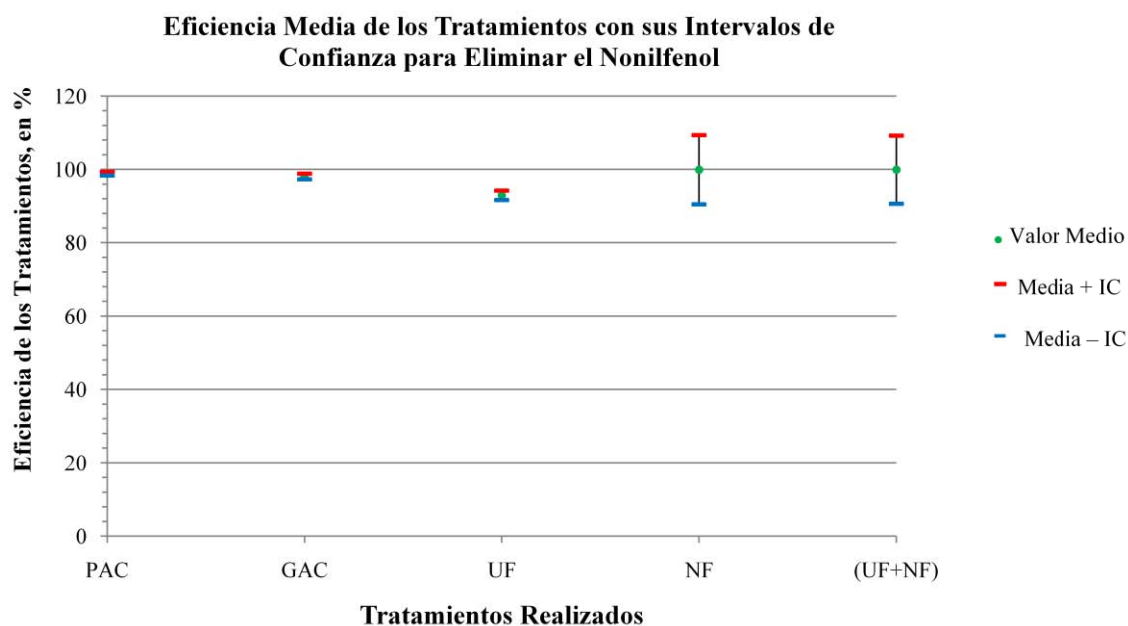


Figura 10.59 – Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar el nonilfenol del agua ultra-pura, a 25 °C.

10.5.1.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona del agua ultra-pura

Con base a los resultados presentados en las Tablas 10.22 y 10.23 y en la Figura 10.58, se pudo observar que la membrana de NF no fue eficiente para eliminar la E1 ($23,42\% \pm 3,29\%$).

De acuerdo con el fabricante (Millipore Corporation), la membrana de celulosa regenerada posee características hidrofílicas, siendo indicada para muestras hidrofóbicas. Delante de eso, era de esperar que la membrana de NF (1 KDa) pudiese eliminar mayor cantidad de E1, que es hidrofóbica. Pero, otros factores pueden haber influenciado este bajo rechazo, como por ejemplo: el tamaño molecular de la E1 (diámetro = 0,84 nm (Schäfer et al., 2003; Nghiem et al., 2002), el peso molecular de 270 g/mol (Schäfer et al., 2003; Comerton et al., 2007; Nghiem et al., 2004), las características oxidantes de la E1 (Schäfer et al., 2003), que hace con que ella sea buena receptora y una pobre donadora de electrones; el grupo carbonilo (CH_3) que induce a un gran potencial eletrostático (Schäfer et al., 2003) y puede facilitar la formación de la puentes de hidrógeno entre la E1 y la membrana; la baja solubilidad en agua (Nghiem et al., 2004); y el propio material de fabricación de la membrana.

De acuerdo con Schäfer et al. (2002), una membrana de celulosa regenerada de 1 KDa posee un poro de 0,94 nm. Se sabe que las membranas no poseen poros completamente uniformes. Como la E1 posee diámetro de 0,84 nm (inferior al de la membrana de NF), ella puede haber encontrado gran facilidad para pasar por la membrana. Otro factor es que el peso molecular de la E1 (270 g/mol) menor que el de corte de la membrana de NF (1000 g/mol), puede haber favorecido el pasaje de la E1 por la membrana por efecto tamiz.

Ha sido observado por Nghiem et al. (2002) que los compuestos que son capaces de establecer un puente de hidrógeno significativo, tienden a ser removidos en una menor extensión. Este puede ser más un factor más para el bajo rechazo de la E1 por la membrana.

Normalmente las membranas adsorben trazas de contaminantes, pero la elección de la membrana hidrofílica de celulosa regenerada ha reducido significativamente esta adsorción (Schäfer et al., 2002). A pesar de la reducción en la adsorción, la explicación para que esta membrana rechaze el $23,42\% \pm 3,29\%$ de la E1 puede ser atribuida en parte a la adsorción de las moléculas de E1 a la membrana.

Comparando la eficiencia de la membrana de NF (1 KDa) con la eficiencia de las demás tecnologías de tratamiento para eliminar los disruptores endocrinos, presentes en las muestras de agua ultra-pura, se pudo observar que, para eliminar la E1 del agua, la membrana de NF ($23,42\% \pm 3,29\%$) fue superior a la UF ($15,32\% \pm 1,30\%$) y a la (UF + NF) ($22,06\% \pm 3,74\%$), donde los tres tratamientos no fueron satisfactorios delante de los objetivos pretendidos.

La membrana de ultrafiltración (UF) de 100 kDa consiguió eliminar solamente el $15,32\% \pm 1,30\%$ de la E1 (Tabla 10.22), probablemente debido al mayor peso molecular de corte de la membrana (100.000 g/mol) y, consecuentemente, al mayor diámetro de sus poros. Probablemente la eficiencia obtenida puede ser atribuida en parte a la adsorción de la molécula de E1 a la membrana.

Pasando la muestra de agua ultra-pura, previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente, por la UF seguida por la NF, se consiguió el $22,06\% \pm 3,74\%$ de eliminación de la E1. Esta eficiencia fue superior al tratamiento con UF y muy próxima al tratamiento realizado directamente con NF. Esto indica que el pretratamiento, utilizando la UF, no ha colaborado con la NF para eliminar la E1 del agua.

Los únicos tratamientos que se mostraron eficientes, frente a la eliminación de la E1, fueron el GAC ($98,97\% \pm 0,38\%$) y el PAC ($81,78\% \pm 13,84\%$), con GAC presentando la mejor eficiencia para eliminar la E1, cuando es comparado con los demás tratamientos del agua. Esto puede tener como causa la naturaleza hidrofóbica de la estrona que facilita la adsorción a los coloides orgánicos, a las macromoléculas en agua, a las partículas y a las superficies (Nghiem et al., 2004).

Otra razón para la gran adsorción de la estrona al GAC puede ser debida a la baja solubilidad de la estrona en el agua (30 mg/L a 25 °C (Schäfer et al., 2003; Comerton et al., 2007); y 13 mg/L a 20 °C (Nghiem et al., 2004). De acuerdo con Comerton et al. (2007), cuanto menor es la solubilidad del compuesto en agua, mayor es su hidrofobicidad y, consecuentemente, mayor la capacidad de adsorción.

Considerando los parámetros encontrados experimentalmente por las isothermas de Freundlich para el GAC, “n” (que muestra la intensidad de adsorción de la E1 por el carbón activo (Fukuhara et al., 2006) presentó un valor igual a 7,59 (Tabla 9.9). Cuando “n > 1”, la adsorción es favorable, comprobando el fuerte vínculo entre el GAC y la E1. El parámetro “k”, obtenido de las isothermas de adsorción de Freundlich, indica la capacidad de adsorción entre la superficie del carbón activo y el adsorbato. El valor de “k > 200”

normalmente indica propiedades de adsorción favorables. Pero, se ha encontrado el valor de “ $k = 1,06$ ” (Tabla 9.9) frente a 200 para el GAC en la adsorción de la E1 y la adsorción fue grande.

El carbón activo en polvo (PAC) fue la tecnología de tratamiento del agua que presentó la segunda mejor eficiencia para eliminar la E1 del agua ultra-pura (previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente), con $81,78\% \pm 13,84\%$ (Tabla 10.22). El “ n ” encontrado experimentalmente, según la isoterma de Freundlich, para este carbón, adsorbiendo la E1, fue igual a 14,37 (Tabla 9.9). Como este parámetro del PAC ($n = 14,37$) fue mayor que del GAC ($n = 7,59$), esto podría inducir a la idea de que el PAC sería más eficiente que el GAC para eliminar la estrona del agua. Pero, esto no sucedió, quizás por un mayor número de sitios disponibles para la adsorción en la columna de GAC y debido a una mayor cantidad de carbón activo en grano puesto en la columna, explicado en el capítulo de la metodología, de acuerdo con trabajos realizados por Paune et al. (1998).

10.5.1.3 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar el nonilfenol del agua ultra-pura

Con base a los resultados presentados en las Tablas 10.22 y 10.23 y en la Figura 10.59, se pudo observar que la membrana de NF y las de (UF + NF) se mostraron igualmente eficientes para eliminar el NP del agua ultra-pura, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos a la vez, con el 99,90 % de eficiencia, indicando que la UF no contribuyó significativamente para eliminar el NP, pareciendo que la eficiencia se quedó prácticamente con la NF, pero, comparada a otras tecnologías, la NF ($99,90\% \pm 1,5 \times 10^{-14}$) fue mejor que el PAC ($98,82\% \pm 0,78\%$), que el GAC ($98,06\% \pm 1,13\%$) y, que la UF ($92,90\% \pm 2,04\%$), que también se ha mostrado eficiente. Así, para eliminar el NP del agua ultra-pura, previamente contaminada con este disruptor endocrino, la NF se mostró como la mejor tecnología para el tratamiento del agua.

El nonilfenol posee naturaleza lipofílica y se adsorbe en superficies negativas o neutras, por interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas (Kaya et al., 2006). Esta puede ser una de las explicaciones para el alto rechazo de NP por las membranas, llevando a creer que uno de los mecanismos de retención fue la adsorción del NP a membrana. Pero, otros factores también pueden haber colaborado con este alto rechazo, como por ejemplo: la extensión de la cadena del nonilfenol y la alta solubilidad del NP en agua.

A pesar de que el peso molecular del NP es pequeño (220,35 g/mol (EPA, 2005), cuando los solutos poseen el mismo peso molecular, aquellos con grupos funcionales en cadena son más retenidos por las membranas, si los comparamos con aquellos que no presentan cadenas (Agenson et al., 2003).

El NP varía su solubilidad en agua de acuerdo con el pH (para “ $\text{pH} \cong 7$ ”, su solubilidad es de $6.237 \mu\text{g/L}$) y cuanto mayor es la solubilidad del compuesto en agua, menor la capacidad de adsorción (Comerton et al. (2007)), así, el mecanismo que puede haber dominado en la eliminación del NP por la NF es el tamizado, debido a longitud de la cadena del NP.

La eficiencia de la UF fue del $92,90\% \pm 2,04\%$, considerada alta, ya que la UF posee un peso molecular de corte de 100.000 g/mol (100 KDa) y el tamaño del poro es mayor que

de la membrana de NF. Probablemente este hecho se debe a la gran extensión de la cadena de NP, habiendo dominado el mecanismo de rechazo por el efecto tamiz.

El carbón activo en polvo (PAC) fue la tecnología de tratamiento del agua que presentó la tercera mejor eficiencia para eliminar el NP del agua ultra-pura (previamente contaminada con E1 y NP, simultáneamente), con el $98,82\% \pm 0,78\%$ (Tabla 10.22). El parámetro “n” encontrado experimentalmente, según la isoterma de Freundlich, para este carbón, adsorbiendo el NP, fue igual a 2,45 (Tabla 9.10) y para el GAC fue igual a 3,91 (Tabla 9.10). Estos dos valores son superiores a la unidad y se quedaron muy cerca, indicando que la adsorción es favorable para ambos carbones (PAC y GAC). El parámetro “k”, que indica la capacidad de adsorción, se mostró muy superior para el PAC (1.818,03) que para el GAC (1,40) (Tabla 9.10), indicando una mayor capacidad de adsorción del PAC en comparación con el GAC adsorbiendo el NP, comprobando los resultados encontrados en los experimentos.

El trabajo de Choi et al. (2005) mostró que la adsorción del GAC fue eficiente para los disruptores endocrinos con alto valor de \log_{Kow} . Como el valor de \log_{Kow} del NP está entre 3,80 y 4,77 (EPA, 2005), este alto valor indica una hidrofobicidad del NP y puede haber colaborado para la eficiencia de la adsorción por los carbones PAC ($98,82\% \pm 0,78\%$) y GAC ($98,06\% \pm 1,13\%$) (Tabla 10.22).

10.5.1.4 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua ultra-pura

Con base a los resultados presentados en las Tablas 10.22 y 10.23 y en las Figuras 10.58 y 10.59, se pudo observar que la membrana de NF fue la tecnología que presentó la mayor eficiencia para eliminar el NP ($99,90\% \pm 1,5 \times 10^{-14}$) y no fue eficiente para eliminar la E1 ($23,42\% \pm 3,29\%$).

Las tecnologías más eficientes para eliminar el NP del agua ultra-pura fueron las membranas de NF con el $99,90\% \pm 1,5 \times 10^{-14} \%$ y de (UF + NF) con el $99,90\% \pm 1,48 \times 10^{-14}$ (Tabla 10.22) contra el $23,42\% \pm 3,29\%$ y el $22,06\% \pm 3,74\%$ de eficiencia para eliminar la E1, respectivamente (Tabla 10.22). Como los pesos moleculares de la E1 (270,37 g/mol) y del NP (220,35 g/mol) son próximos, el mecanismo que debe haber prevalecido para rechazar los dos DE fue la exclusión por tamaño (efecto tamiz), donde el tamaño de la cadena del NP fue importante para colaborar con el rechazo por la membrana de NF.

La peor tecnología de tratamiento para eliminar los dos disruptores endocrinos del agua ultra-pura fue la membrana de ultrafiltración, con el $91,90\% \pm 2,04\%$ para eliminar el NP y el $15,32\% \pm 1,30\%$ para eliminar la E1. A pesar de ser la peor tecnología, cuando es comparada con las demás, la UF fue satisfactoria para eliminar el NP, probablemente por el efecto tamiz, asociado con una mayor afinidad de la membrana por el NP que por la E1, pues de acuerdo con Schäfer et al. (2002), las membranas de celulosa regenerada reduce la adsorción de la E1 por la membrana.

El GAC fue la tecnología de tratamiento del agua más eficiente para eliminar la E1 del agua ultra-pura, con el $98,97\% \pm 0,38\%$ (Tabla 10.22) de eficiencia contra el $98,06\% \pm 1,13\%$ para eliminar el NP (Tabla 10.16). Estadísticamente estos valores son muy

próximos, considerando que el desvío normal del resultado del NP engloba el valor de la eficiencia para eliminar la E1, mostrando que el GAC es eficiente para eliminar tanto la E1 como el NP del agua ultra-pura, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos a la vez. Pero, se puede explicar esta pequeña diferencia entre las eficiencias de adsorción de la E1 y del NP al GAC con base al tamaño de la cadena del nonilfenol que puede haber obstruido la entrada de los poros del GAC, impidiendo una mayor adsorción del NP (Masschelein, 1992).

El PAC fue la segunda tecnología de tratamiento del agua más eficiente para eliminar tanto la E1 ($81,78\% \pm 13,84\%$) (Tabla 10.22) como el NP ($98,82\% \pm 0,78\%$) (Tabla 10.22) del agua ultra-pura, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos a la vez. La mejor eficiencia para eliminar el NP, comparado con la E1, puede tener como causa los valores de \log_{kow} de cada disruptor endocrino considerado ($\log_{\text{kow(NP)}} =$ desde 3,80 hasta 4,77 (EPA, 2005) y $\log_{\text{kow(E1)}} = 3,43$ (Nghiem et al., 2004)). Como el $\log_{\text{kow(NP)}} > \log_{\text{kow(E1)}}$, y este parámetro indica la hidrofobicidad de la sustancia química, el NP es más hidrófobo que la E1, favoreciendo la mayor adsorción del NP al PAC.

10.5.2 – Tratamientos realizados utilizando el agua superficial

10.5.2.1 - Introducción

Para efecto de comparación se han realizado los estudios estadísticos de los resultados obtenidos de las 12 (doce) repeticiones de los ensayos de tratamiento de agua, realizados en dos días distintos, analizando además de la media aritmética, el desvío normal (SD), el desvío normal relativo (RSD) (también conocido como coeficiente de variación (V)), el desvío normal relativo de repetitividad (RSD_r) y el desvío normal relativo de reproductibilidad (RSD_R).

Se ha hecho el Test de Grubbs con un nivel de confianza del 95% para verificar si algún resultado podría ser considerado anómalo (outliers) y ser sacado del conjunto de los resultados para continuar los análisis estadísticos.

Las medias, los desvíos normales, los desvíos normales relativos, la variancia absoluta, los desvíos normales de reproductibilidad y de repetitividad de los resultados de los tratamientos realizados para eliminar la E1 y el NP del agua superficial, previamente contaminada, se muestran en las Tablas 10.24 y 10.25, para los tratamientos utilizando una única tecnología y utilizando tecnologías combinadas, respectivamente.

Analizando los valores de $\text{RSD}_R(\%)$, tanto para la E1 como para el NP, se pudo observar que solamente los tratamientos TC y UF presentaron valores superiores al 12%, demostrando la alta reproductibilidad de los procesos empleados en los ensayos de manera general. Esta alta reproductibilidad de los ensayos aun puede ser comprobada haciendo la comparación entre los valores de las medias obtenidas en la etapa 1 y en la etapa 2 (ensayos realizados en días diferentes), observando que los valores medios quedaron próximos, para la mayoría de los tratamientos, con una variación absoluta máxima del 10% para todos los tratamientos, con excepción de los TC, UF y (TC + UF) para E1 y para el NP. El PAC también presentó una variancia absoluta del 13,82% para el NP.

Tabla 10.24 – Eficiencia de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, para eliminar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), utilizando una única tecnología de tratamiento.

Eficiencia de los tratamientos		Tecnologías de Tratamientos de Agua				
		TC	GAC	UF	(UF+NF)	PAC
E1	Media (%)	18,87	98,14	19,78	31,17	85,20
	SD (%)	5,72	0,67	7,09	2,09	0,91
	V (%)	40,23	0,22	50,06	9,42	1,84
	RSD _R (%)	30,33	0,68	35,85	6,71	1,07
	RSD _r (%)	17,33	0,72	8,74	4,62	0,46
NP	Media (%)	83,83	94,04	65,10	99,43	82,74
	SD (%)	12,22	2,20	19,63	0,49	8,25
	V (%)	17,66	0,97	42,73	0,82	13,82
	RSD _R (%)	14,57	2,34	30,15	0,50	9,98
	RSD _r (%)	10,17	2,39	11,95	0,26	6,60

SD = Desvío patrón; V = Variancia absoluta; RSD_R = Desvío patrón de reproductibilidad; RSD_r = Desvío patrón de repetitividad.

Tabla 10.25 – Eficiencia de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, para eliminar la estrona (E1) y el nonilfenol (NP), utilizando tecnologías de tratamiento combinadas.

Eficiencia de los tratamientos		Tecnologías de Tratamientos de Agua					
		(TC+GAC)	(TC+UF)	(TC+UF+NF)	(PAC+TC)	(PAC+UF)	(PAC+UF+NF)
E1	Media (%)	98,40	27,20	29,32	82,04	85,68	86,13
	SD (%)	1,77	3,23	3,15	2,42	0,86	0,54
	V (%)	2,04	17,05	6,44	5,05	0,62	0,73
	RSD _R (%)	1,80	11,87	10,75	2,96	1,00	0,63
	RSD _r (%)	1,18	7,18	10,63	1,14	0,92	0,54
NP	Media (%)	98,93	83,80	99,70	99,28	95,70	99,59
	SD (%)	1,48	8,62	0,25	0,64	1,80	0,40
	V (%)	1,76	17,13	0,42	0,27	2,40	0,15
	RSD _R (%)	1,49	10,29	0,25	0,64	1,88	0,41
	RSD _r (%)	0,84	3,37	0,09	0,66	1,40	0,42

SD = Desvío patrón; V = Variancia absoluta; RSD_R = Desvío patrón de reproductibilidad; RSD_r = Desvío patrón de repetitividad.

Los tratamientos que presentaron las mayores eficiencias para eliminar los disruptores endocrinos, tales como: el GAC, el PAC, (TC + GAC), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF), presentaron bajos valores de RSD_R (%) y de RSD_r (%), sugiriendo un alta estabilidad de los ensayos, a pesar de las diferentes condiciones, como: días distintos y muestras diferentes; o sea, los tratamientos se mostraron reproductibles. Es importante resaltar que los ensayos con GAC, (TC + GAC), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF) presentaron los menores valores de variación absoluta, tanto para la E1 como para el NP.

Los tratamientos TC, UF, (TC + UF) y (TC + UF + NF) para eliminación de la E1 y los tratamientos TC, UF y (TC + UF) para eliminación del NP presentaron altos valores de RSD_R (%) y RSD_r (%), demostrando una baja estabilidad de estos ensayos, probablemente debido a un posible acumulo de errores en estos ensayos, como por ejemplo: pequeña diferencia en las dosis de los productos químicos para el TC de una etapa para otra, pudiendo haber ocurrido también la interferencia de la filtración en arena que, a pesar de todos los cuidados en el almacenamiento, en la medida de la altura de la capa en el filtro y en la velocidad del flujo para la filtración, todo eso junto puede favorecer pequeños acumulos de errores.

En cuanto a la UF, puede haber ocurrido una diferencia entre la 1ª y la 2ª etapas de los tratamientos debido a la división de cada muestra de 500 mL a ser filtrada por la UF, porque la capacidad máxima de filtración del equipo de filtración con membrana es, en la práctica, de 350 mL y cada filtración con UF se realizó en dos veces, filtrando 300 mL de la muestra en la primera vez y 200 mL restantes en la segunda vez. Los 10 mL de muestra para análisis cromatográficos fueron recogidos siempre inmediatamente después de los 100 mL filtrados en la primera vez. Pero, a pesar de todos los cuidados, quizás la diferencia en el comportamiento de la filtración con la UF esté en este punto.

Las Figuras 10.60, 10.61 y 10.62 muestran las comparaciones entre las eficiencias de los tratamientos del agua superficial contaminada con E1, con NP y con los dos disruptores endocrinos a la vez, respectivamente, mostrando la cantidad media de los contaminantes eliminados, en porcentaje, por los respectivos tratamientos.

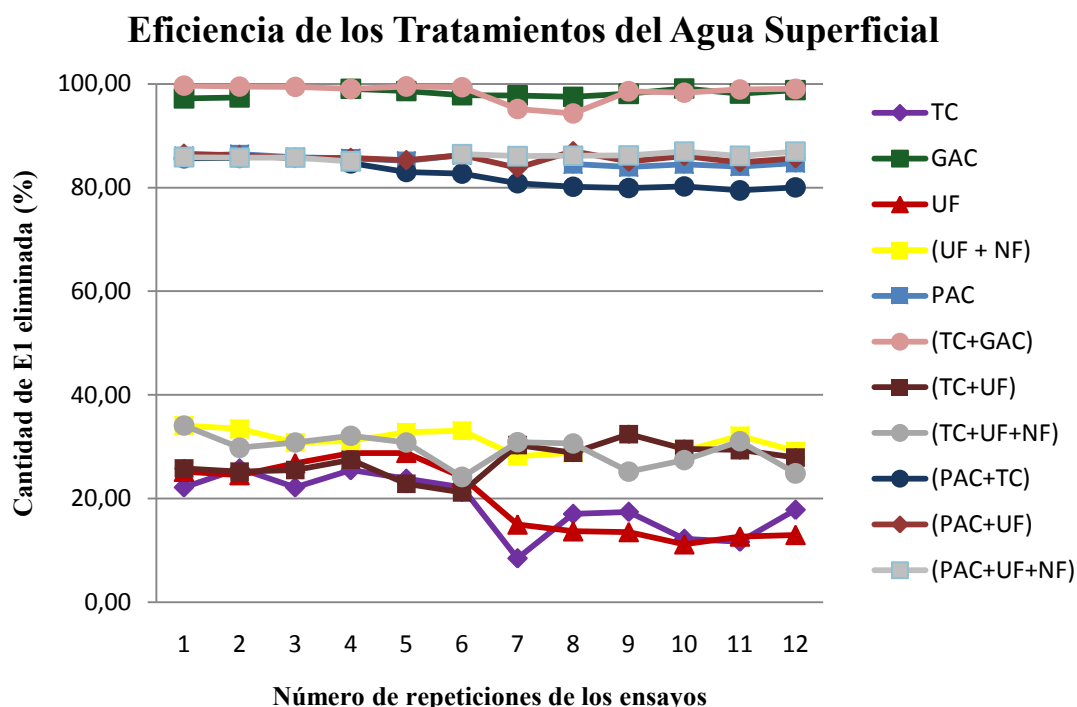


Figura 10.60 – Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con E1 y NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar la estrona.

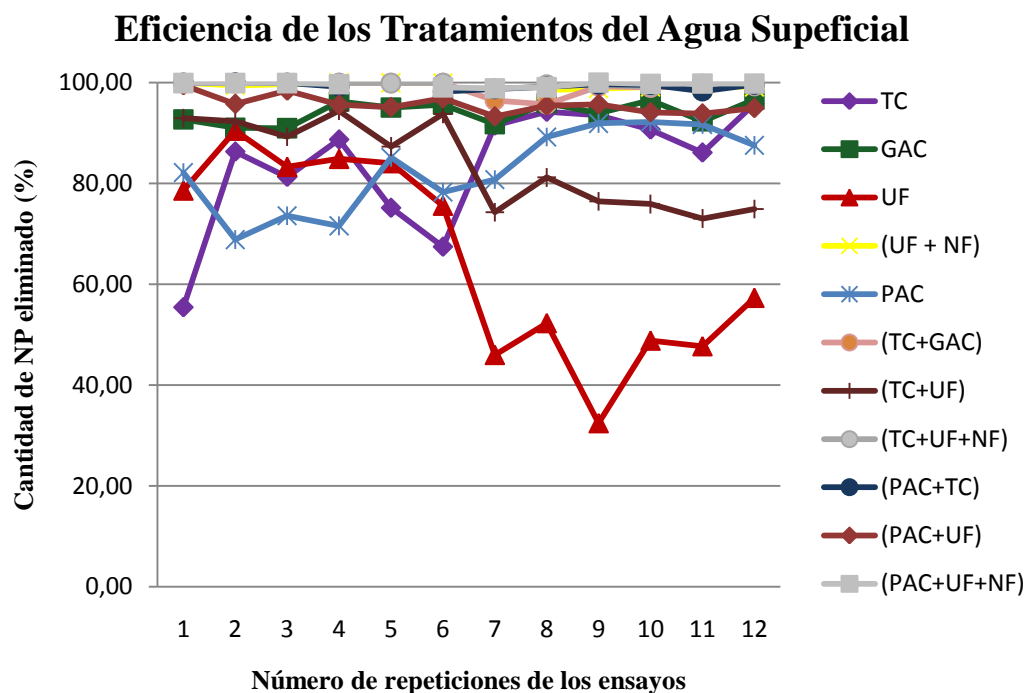


Figura 10.61 – Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con E1 y con NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar el nonilfenol.

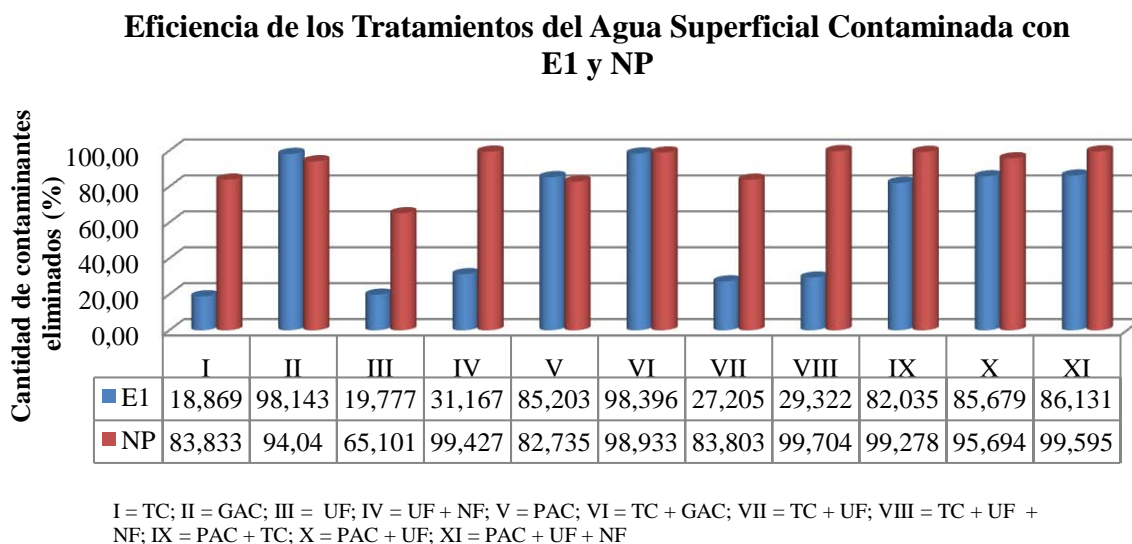


Figura 10.62 – Comparación de las eficiencias de los tratamientos del agua superficial, a 25 °C, previamente contaminada con 2,5 µg/L de E1 y con 75 µg/L de NP, utilizando los distintos tratamientos del agua especificados en la gráfica, para eliminar los dos disruptores endocrinos.

De acuerdo con los valores de las Tablas 10.24 y 10.25 y de las gráficas de las Figuras 10.60, 10.61 y 10.62, se puede observar que los tratamientos del agua superficial fueron más eficientes para la eliminación del nonilfenol que de la estrona, de una manera general. Mientras que la eficiencia de los tratamientos del agua para eliminar el NP fue superior al

82,74% para todos los tratamientos, con excepción de la UF, que presentó una eficiencia del 65,10%, cinco de los tratamientos para eliminar E1 se mostraron ineficientes con valores del 18,87% para TC; 19,78% para UF; 31,17% para (UF + NF); 27,20% para (TC + UF); y 29,32% para (TC + UF + NF).

De acuerdo con la Figura 10.61, se pudo observar que en la 1ª etapa de los tratamientos (repeticiones de 1 a 6), la UF se quedó con la eficiencia cerca del 85%, mientras que en la 2ª etapa (repeticiones de 7 a 12), la eficiencia de la UF se quedó cerca del 50%, para eliminar el NP del agua, requiriendo más investigaciones para mejorar el conocimiento sobre lo sucedido.

La mejor tecnología de tratamiento para eliminar la E1 en agua superficial, previamente contaminada, fue el (TC + GAC), con el $98,40\% \pm 1,77\%$ de eficiencia, seguida por el GAC con el $98,14\% \pm 0,67\%$ de eficiencia y por el (PAC + UF + NF) con el $86,13\% \pm 0,54\%$ de eficiencia. Y, la mejor tecnología para eliminar el NP fue (TC + UF + NF) con el $99,70\% \pm 0,24\%$ de eficiencia, seguida por (PAC + UF + NF) con el $99,59\% \pm 0,40\%$ de eficiencia y por (UF + NF) con el $99,43\% \pm 0,49\%$ de eficiencia. La tecnología que presentó la menor eficiencia para eliminar el NF fue la UF con el $65,10\% \pm 19,63\%$ de eficiencia, seguida por el PAC con el $82,74\% \pm 8,25\%$ de eficiencia, indicando que prácticamente todos los tratamientos del agua superficial fueron eficientes para la eliminación de este disruptor endocrino, con excepción de la membrana de ultrafiltración.

Para eliminar los dos disruptores endocrinos a la vez, los tratamientos que presentaron las mayores eficiencias fueron el GAC, el PAC, el (TC + GAC), el (PAC + TC), el (PAC + UF) y el (PAC + UF + NF). Considerando los aspectos de repetibilidad y reproductibilidad, todos estos presentaron valores muy bajos de RSD_R (%) y de RSD_r (%), demostrando gran estabilidad, con excepción del PAC realizando el tratamiento para eliminar el NP, que presentó los valores de RSD_R = 9,97 % y de RSD_r = 6,60 %.

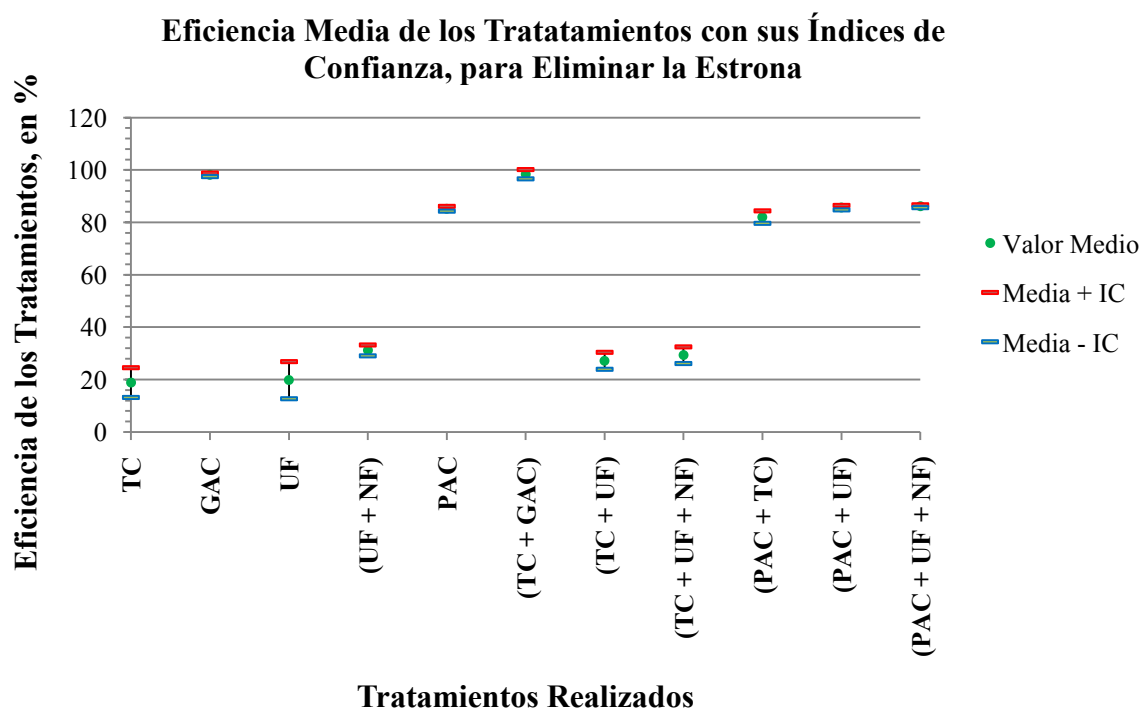
Para una mejor visualización de las eficiencias de los tratamientos del agua, la Tabla 10.26 presenta las secuencias de las eficiencias para eliminar los disruptores endocrinos considerados, con sus índices de confianza, partiendo de la mayor eficiencia para la menor, tanto para los tratamientos que utilizaron una única tecnología de tratamiento como para los que utilizaron tecnologías combinadas; y las Figuras 10.63 y 10.64 muestran las gráficas de las eficiencias medias de los tratamientos con sus intervalos de confianza (IC) para eliminar la estrona y el nonilfenol, respectivamente.

Tabla 10.26 – Secuencia de la eficiencia de los tratamientos realizados para eliminar E1 y NP del agua superficial, a 25 °C.

Disruptores Endocrinos		Eficiencia (%) de los Tratamientos Realizados para Eliminar los Respectivos Disruptores Endocrinos				
Con Una Tecnología	E1	GAC > PAC > (UF + NF) > UF > (TC) (98,14 %) (85,20 %) (31,17 %) (19,78 %) (18,87 %) (I.C. = 0,45%) (I.C. = 0,61%) (I.C. = 1,39%) (I.C. = 4,46%) (I.C. = 3,60%)				
	NP	(UF + NF) > GAC > TC > PAC > UF (99,43 %) (94,04 %) (83,83 %) (82,74 %) (65,10 %) (I.C. = 0,33%) (I.C. = 1,38%) (I.C. = 7,68%) (I.C. = 5,19%) (I.C. = 12,35%)				

Tabla 10.26 – Continuación...

Disruptores Endocrinos		Eficiencia (%) de los Tratamientos Realizados para Eliminar los Respectivos Disruptores Endocrinos					
Con Más de Una Tecnología	E1	(TC+GAC) > (PAC+UF+NF) > (PAC+UF) > (PAC+TC) > (TC+UF+NF) (98,40 %) (86,13 %) (85,68 %) (82,04 %) (29,32 %) (I.C. = 1,12%) (I.C. = 0,36%) (I.C. = 0,54%) (I.C. = 1,61%) (I.C. = 1,98%)					
	NP	(TC+UF+NF) > (PAC+UF+NF) > (PAC+TC) > (TC+GAC) > (PAC+UF) > (TC+UF) (99,70 %) (99,59 %) (99,28 %) (98,93 %) (95,69 %) (83,80 %) (I.C. = 0,16%) (I.C. = 0,27%) (I.C. = 0,42%) (I.C. = 0,98%) (I.C. = 1,13%) (I.C. = 5,42%)					
Todos los Tratamientos	E1	(TC+GAC) > GAC > (PAC+UF+NF) > (PAC+UF) > PAC > (98,40 %) (98,14 %) (86,13 %) (85,68 %) (85,20 %) (I.C. = 1,12%) (I.C. = 0,45%) (I.C. = 0,36%) (I.C. = 0,54%) (I.C. = 0,61%) > (PAC+TC) > (UF+NF) > (TC+UF+NF) > UF > TC (82,04 %) (31,17 %) (29,32 %) (19,78 %) (18,87 %) (I.C. = 1,61%) (I.C. = 1,39%) (I.C. = 1,98%) (I.C. = 4,46%) (I.C. = 3,60%)					
	NP	(TC+UF+NF) > (PAC+UF+NF) > (UF+NF) > (PAC+TC) > (TC+GAC) > (99,70 %) (99,59 %) (99,43 %) (99,28 %) (98,93 %) (I.C. = 0,16%) (I.C. = 0,27%) (I.C. = 0,33%) (I.C. = 0,42%) (I.C. = 0,98%) > (PAC+UF) > GAC > TC > (TC+UF) > PAC > UF (95,69 %) (94,04 %) (83,83 %) (83,80 %) (82,74 %) (65,10 %) (I.C. = 1,13%) (I.C. = 1,38%) (I.C. = 7,68%) (I.C. = 5,42%) (I.C. = 5,19%) (I.C. = 12,35%)					


Figura 10.63 – Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar la estrona del agua superficial del Río *João Leite*, a 25 °C.

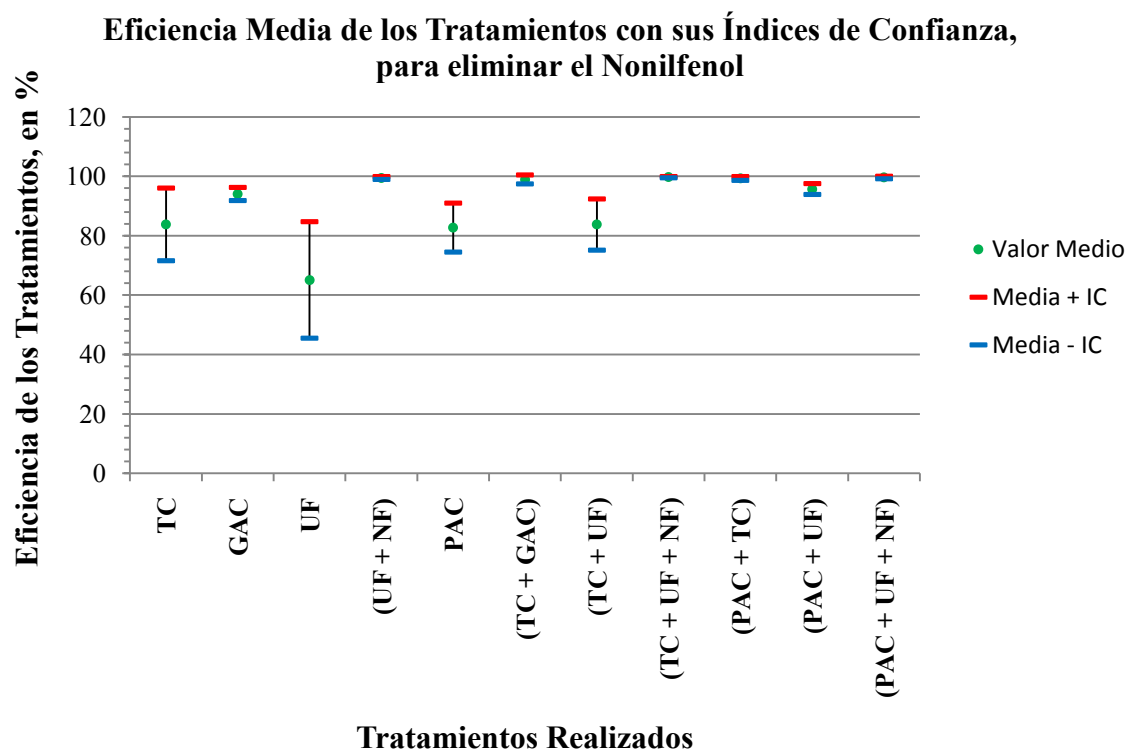


Figura 10.64 – Eficiencia media, con sus intervalos de confianza (IC), de los tratamientos realizados para eliminar el nonilfenol del agua superficial del Río *João Leite*, a 25 °C.

10.5.2.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua superficial

Con base a los resultados presentados en la Tabla 10.26 y en la Figura 10.62, se pudo observar que el GAC fue la tecnología utilizada aisladamente más eficiente para eliminar la E1 ($98,14\% \pm 0,67\%$) del agua superficial, contra el $94,04\% \pm 2,20\%$ para eliminar el NP (segunda mejor tecnología). Esta diferencia se debe, probablemente, a las diferencias entre los tamaños de las moléculas ($NP > E1$), donde el NP puede obstruir la entrada de los poros, impidiendo una mayor disponibilidad de sitios de adsorción para moléculas grandes como las del NP.

La tecnología más eficiente para eliminar el NP del agua superficial fue la (UF + NF) con $99,43\% \pm 0,49\%$ contra $31,17\% \pm 2,09\%$ de eficiencia para eliminar la E1. Probablemente debido a una pequeña afinidad de la E1 para adsorberse en la membrana de celulosa regenerada y también al mayor tamaño de la molécula de NP.

La segunda tecnología más eficiente para eliminar la E1 del agua superficial fue el PAC con $85,20\% \pm 0,91\%$ contra $82,74\% \pm 8,25\%$ para eliminar el NP. Estas eficiencias se quedaron muy próximas, considerando el valor del desvío normal de la eficiencia medida para eliminar el NP, que engloba el valor encontrado para la E1. Pero, se puede intentar explicar la mejor eficiencia del PAC para adsorber la E1, con base en las pequeñas diferencias de hidrofobicidad de las moléculas ($\log_{\text{kow}}(NP) = \text{desde } 3,80 \text{ hasta } 4,77$ (EPA, 2005) $> \log_{\text{kow}}(E1) = 3,43$ (Nghiem et al., 2004)), que favorece la mayor adsorción del NP a

las partículas presentes en el agua, tornándolas aun mayores, impidiendo una mayor adsorción al PAC.

El tratamiento convencional obtuvo una eficiencia del $83,83\% \pm 12,21\%$ para eliminar el NP del agua superficial y del $18,87\% \pm 5,72\%$ para eliminar la E1. La mayor eficiencia para eliminar el NP, quizás se pueda atribuir a la mayor solubilidad del NP en agua, al mayor coeficiente de \log_{KOW} del NP, al mayor tamaño de su molécula (debido a la extensión de la cadena), cuando es comparado con la molécula de E1. El mayor \log_{KOW} permite que el NP adsorba más fácilmente a las partículas presentes en el agua y participe de la floculación, pudiendo ser eliminado con más facilidad por el TC. Además de esto, el NP puede ser adsorbido tanto en superficies negativas como en las neutras (Kaya et al., 2006). Como las partículas presentes en el agua superficial normalmente se presentan con carga negativa, el NP puede unirse a ellas con gran facilidad. Después de la aplicación del coagulante, las cargas se desestabilizan, favoreciendo también la ligazón del NP a ellas. En contrapartida, la E1 posee características oxidantes (buena receptora de electrones) (Nghiem et al., 2002; Schäfer et al., 2003). Así, antes de la coagulación, la E1 puede adsorberse a las partículas con mucha facilidad, pero, después de añadir el coagulante al agua, la E1 se puede disociar de las partículas, no participando de la coagulación, floculación y sedimentación en el tratamiento convencional.

La UF fue la peor tecnología de tratamiento del agua superficial para eliminar el NP ($65,10\% \pm 19,63\%$) y la segunda peor para eliminar la E1 ($19,78\% \pm 7,09\%$).

10.5.2.3 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos aislados y combinados para eliminar la estrona y el nonilfenol del agua superficial

La intención de este subtítulo es comparar las eficiencias de los ensayos que utilizaron solamente una tecnología de tratamiento de agua con ensayos que emplearon más de una tecnología para eliminar la E1 y el NP del agua superficial, a temperatura de 25 °C.

Considerando que el GAC consiguió eliminar el $98,14\% \pm 0,67\%$ de la E1 del agua superficial, la eficiencia del tratamiento combinado (TC + GAC) no ha mejorado significativamente esta eficiencia, pues consiguió eliminar el $98,40\% \pm 1,77\%$ de la E1. Lo mismo ocurrió con el PAC con respecto a las membranas de UF y de (UF + NF). El PAC solo consiguió eliminar el $85,20\% \pm 0,91\%$ de la E1. Cuando es combinado con la UF, la eficiencia de (PAC + UF) fue del $85,68\% \pm 0,85\%$ y cuando es combinado con (UF + NF), la eficiencia de (PAC + UF + NF) fue del $86,13\% \pm 0,54\%$. Así, para eliminar la E1 del agua superficial, se puede utilizar el GAC, como la mejor tecnología de tratamiento, o el PAC, como la segunda mejor tecnología de tratamiento del agua, sin otros tratamientos combinados.

Las membranas de UF ($19,78\% \pm 7,09\%$) y de (UF + NF) ($31,17\% \pm 2,09\%$) fueron ineficientes para eliminar la E1 del agua superficial como únicas tecnologías o combinadas con otras tecnologías de tratamiento. Un resultado curioso es que la eficiencia de la (UF + NF) empeoró ligeramente cuando se utilizó el tratamiento convencional antes de las membranas, quedando en el $29,32\% \pm 3,15\%$ (estadísticamente equivale al valor encontrado para las membranas solas). Estos resultados indican que las membranas de UF (100 KDa) y de NF (1 KDa) de celulosa regenerada no son apropiadas para eliminar la E1 del agua superficial.

La mejor tecnología de tratamiento para eliminar el NP del agua superficial fue la (UF + NF) con el $99,43\% \pm 0,49\%$. Utilizando estas membranas combinadas con otros tratamientos, la eficiencia no ha mejorado significativamente, quedando en $99,70\% \pm 0,24\%$ cuando se utilizó el TC antes de las membranas (TC + UF + NF) y en el $99,60\% \pm 0,40\%$ cuando se utilizó el PAC antes de las membranas (PAC + UF + NF). Entonces, en una estación de tratamiento que ya posee las membranas de nanofiltración como tecnología, puede continuar como está para eliminar el NP del agua superficial.

El GAC ($94,04\% \pm 2,20\%$), que fue la segunda mejor tecnología de tratamiento para eliminar el NP del agua superficial, obtuvo una pequeña mejora en la eficiencia cuando se ha utilizado el TC antes del GAC, quedando con un $98,93\% \pm 1,48\%$, pero esta mejora es casi insignificante.

El tratamiento convencional (TC) obtuvo la tercera mejor eficiencia ($83,83\% \pm 12,21\%$) para eliminar el NP del agua superficial. Cuando se ha utilizado esta tecnología combinada con otras, hubo una mejora significativa en la eficiencia para eliminar el NP. Por ejemplo, cuando se utilizó el (TC + UF + NF), la eficiencia fue del $99,70\% \pm 0,24\%$. Cuando se utilizó el (PAC + TC), la eficiencia fue del $99,28\% \pm 0,64\%$. Y cuando se utilizó el (TC + GAC), la eficiencia aumentó al $98,93\% \pm 1,48\%$. Pero, cuando se ha utilizado el (TC + UF), la eficiencia continuó prácticamente la misma ($83,80\% \pm 8,62\%$). Estos resultados indican que una planta que utiliza el TC puede ser complementada con membranas de NF, con PAC o con GAC para mejorar la eficiencia para eliminar el NP del agua superficial.

El PAC obtuvo una eficiencia del $82,74\% \pm 8,25\%$ para eliminar el NP del agua superficial, muy cerca del TC ($83,83\% \pm 12,21\%$). Cuando es combinado con otra tecnología de tratamiento de agua, su eficiencia ha mejorado mucho. Utilizando el (PAC + TC), la eficiencia ha aumentado al $99,28\% \pm 0,64\%$. Utilizando el (PAC + UF), la eficiencia ha aumentado al $95,69\% \pm 1,80\%$. Y, utilizando el (PAC + UF + NF), la eficiencia ha aumentado al $99,60\% \pm 0,40\%$.

La UF, como única tecnología empleada en el tratamiento de agua para eliminar el NP, obtuvo una eficiencia del $65,10\% \pm 19,63\%$. Cuando es combinada con otras tecnologías, como (TC + UF) o (PAC + UF), hubo una mejora significativa en la eficiencia para eliminar el NP, correspondiendo a $83,80\% \pm 8,62\%$ para la primera combinación de tratamientos y a $95,69\% \pm 1,80\%$ para la segunda combinación. Así, la UF como una tecnología aislada no es eficiente para eliminar el NP, pero, en combinación con el PAC, puede ser considerada satisfactoria.

10.5.3 – Tratamientos realizados utilizando diferentes matrices acuosas

10.5.3.1 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar la estrona del agua superficial y del agua ultra-pura

Considerando el tratamiento para eliminar la E1 del agua superficial, el GAC ($98,14\% \pm 0,67\%$) (Tablas 10.24 y 10.26) fue la que presentó la mayor eficiencia y el PAC ($85,20\% \pm 0,91\%$) (Tabla 10.24 y 10.26) fue la que presentó la segunda mejor eficiencia, de la misma manera que ocurrió cuando la matriz era el agua ultra-pura.

Comparando la eficiencia de los tratamientos con GAC y con PAC para eliminar la E1 en matrices diferentes, el GAC fue ligeramente más eficiente para tratar el agua ultra-pura ($98,97\% \pm 0,38\%$) (Tabla 10.22) que para tratar el agua superficial ($98,14\% \pm 0,67\%$) (Tabla 10.24), probablemente debido a presencia de sólidos en suspensión, que pueden competir con los sitios de adsorción. Ya el PAC fue ligeramente más eficiente para tratar el agua superficial ($85,20\% \pm 0,91\%$) (Tabla 10.24), comparado con el agua ultra-pura ($81,78\% \pm 13,84\%$) (Tabla 10.22). Este hecho debe estar relacionado con la baja solubilidad y con la alta hidrofobicidad de la E1, que permite una mayor adsorción de la E1 a las partículas presentes en el agua superficial (Schäfer et al., 2003), permitiendo mayor adsorción al PAC, ya que lo mismo no estaba en su capacidad última de adsorción, de acuerdo con las dosis del carbón activo en polvo obtenidas a través de las isothermas de adsorción de Freundlich.

La membrana de UF seguida por la de NF presentó baja eficiencia ($31,17\% \pm 2,09\%$) (Tabla 10.24) para eliminar la E1 del agua superficial. Pero, esta eficiencia fue superior al tratamiento realizado utilizando el agua ultra-pura como matriz ($22,06\% \pm 3,74\%$). Esto puede haber ocurrido debido a la posibilidad de la estrona unirse a las partículas presentes en el agua superficial, mejorando el rechazo de la E1, pues moléculas grandes pueden ser rechazadas más fácilmente por las membranas y colaborar con la mayor retención de la E1 (Nghiem et al., 2004). Otra explicación para el hecho, es la posibilidad de la adsorción de las partículas presentes en el agua superficial a la superficie de la membrana, pudiendo reducir el tamaño de los poros, llevando a una reducción en la convección de las moléculas de E1 a través de la NF, consecuentemente mejorando la eficiencia del rechazo de la E1 (Hu et al., 2007).

Comparando las eficiencias de las membranas de UF para eliminar la E1 del agua superficial ($19,78\% \pm 7,09\%$) (Tabla 10.24) con la del agua ultra-pura ($15,32\% \pm 1,30\%$) (Tabla 10.22), se pudo observar una mayor eficiencia del tratamiento realizado utilizando el agua superficial. Las causas pueden ser las mismas ocurridas en el tratamiento (UF + NF) mencionado anteriormente.

El tratamiento convencional presentó muy baja eficiencia para eliminar la E1 del agua superficial ($18,87\% \pm 5,72\%$) (Tabla 10.24), siguiendo el mismo comportamiento encontrado en trabajos como los de Kim et al. (2007), de Westerhoff et al. (2005) y de Chang et al. (2004). Según Hu et al. (2007), los procesos de tratamiento convencional no pueden eliminar significativamente las hormonas esteroideas debido a las muy bajas concentraciones encontradas.

10.5.3.2 – Comparación entre las eficiencias de los tratamientos para eliminar el nonilfenol del agua superficial y del agua ultra-pura

El tratamiento (UF + NF) fue el más eficiente ($99,43\% \pm 0,49\%$) (Tabla 10.24) de los tratamientos para eliminar el NP del agua superficial, pero fue ligeramente inferior a la eficiencia del tratamiento utilizando el agua ultra-pura ($99,90\% \pm 1,48 \times 10^{-14}\%$) (Tabla 10.22). Esta pequeña diferencia en la eficiencia puede tener como causa la facilidad que el NP tiene de adsorber tanto en la superficie negativa cuanto en la neutra (Kaya et al., 2006), pudiendo atravesar la membrana más fácilmente cuando se adsorbe a algún orgánico neutro (sin carga), de acuerdo con constataciones hechas por Meylan et al. (2007).

El GAC fue la segunda tecnología de tratamiento de agua más eficiente para eliminar el NP del agua superficial ($94,04\% \pm 2,20\%$) (Tabla 10.24). A pesar de esto, la eficiencia del GAC para eliminar el NP del agua ultra-pura ($98,06\% \pm 1,13\%$) (Tabla 10.22) fue superior a la eficiencia del tratamiento aplicado el agua superficial. Esto debe haber ocurrido debido a competición entre el NP y las demás partículas presentes en el agua superficial por sitios de adsorción en el GAC.

La tercera tecnología de tratamiento de agua superficial más eficiente para eliminar el NP fue el tratamiento convencional (TC) ($83,83\% \pm 12,21\%$) (Tabla 10.24). Trabajos como los de Berryman et al. (2004) encontraron la eficiencia oscilando entre el 11% y el 99% para eliminar nonilfenoles etoxilados (NPEOs) y nonilfenoles carboxílicos (NP1-2EC) del agua para consumo humano en once plantas de tratamiento de agua en Quebec. Por otro lado, Kim et al. (2002), citados por Choi et al. (2005), encontraron que los procesos convencionales de coagulación, floculación y sedimentación no fueron suficientes para eliminar los DEs, habiendo eliminado menos del 7% de NP. Este tratamiento no fue aplicado al agua ultra-pura porque la misma no tenía partículas para flocular.

Mientras el PAC adsorbió el $98,82\% \pm 0,78\%$ del NP (Tabla 10.22) en agua ultra-pura, él ha adsorbido el $82,74\% \pm 8,25\%$ (Tabla 10.24) en el agua superficial. Probablemente la eficiencia de este tratamiento fue superior cuando es aplicado el agua ultra-pura, debido a las mayores competiciones de las partículas por los sitios de adsorción del PAC en el agua superficial.

Comparando la eficiencia de la membrana de ultrafiltración para eliminar el NP en matrices distintas, se pudo observar que la UF rechazó el $92,90\% \pm 2,04\%$ del NP en agua ultra-pura (Tabla 10.22) y el $65,10\% \pm 19,63\%$ en el agua superficial (Tabla 10.24). Esto puede haber ocurrido debido a la adsorción del NP a partículas orgánicas neutras, permitiendo mayor pasaje del NP por la membrana (Meylan et al., 2007), conforme la explicación hecha para (UF + NF).

11.0 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como el objetivo de esta tesis es evaluar la eficiencia de la eliminación del nonilfenol (NP) y de la estrona (E1) de las aguas superficiales del Río *João Leite*, previamente contaminadas, de la ciudad de *Goiânia (Goiás)*, en Brasil, utilizando la técnica de membrana de nanofiltración, comparando la eficiencia de esta tecnología de membrana con la eficiencia de eliminación obtenida mediante técnicas convencionales de tratamiento del agua, usando también el carbón activado en polvo y en grano como adsorbentes, buscando contribuir a la mejoría de la calidad del agua potable y consecuentemente a la mejoría de la calidad de vida, se pudo obtener las conclusiones presentadas en el Subtítulo 11.1 y hacer algunas recomendaciones para la continuidad del trabajo en el Subtítulo 11.2.

Para verificar el efecto de la matriz acuosa en los resultados, se han realizado tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada con los disruptores endocrinos especificados, para comparar a los resultados obtenidos de los tratamientos del agua superficial.

Para hacer posible las comparaciones de los resultados, hubo la necesidad de validar un método analítico utilizando la cromatografía líquida acoplada a un espectrómetro de masas tándem con el espectrómetro de masas (HPLC/MS/MS) para detectar y cuantificar la estrona y el nonilfenol de las muestras acuosas, como objetivo complementario de esta tesis. Las conclusiones de esta validación se exponen en el Subtítulo 11.1.4.

11.1 – CONCLUSIONES

Las conclusiones se exponen considerando los tratamientos realizados con el agua ultra-pura (Subtítulo 11.1.1), con el agua superficial del Río *João Leite* (Subtítulo 11.1.2) y con los tratamientos de los dos tipos de muestras acuosas (Subtítulo 11.1.3), todas previamente contaminadas con E1 y con NP. Por último se exponen las conclusiones con respecto a la validación del método analítico.

11.1.1 – Tratamientos realizados utilizando el agua ultra-pura

Delante de los tratamientos realizados con el agua ultra-pura, previamente contaminada con NP y E1, se puede concluir que:

- Todos los tratamientos fueron más eficientes para eliminar el nonilfenol que la estrona, con excepción del carbón activo en grano (GAC), que presentó el $98,97\% \pm 0,38\%$ de eficiencia para eliminar la E1 y el $98,06\% \pm 1,13\%$ para eliminar el NP.
- El GAC fue la mejor tecnología de tratamiento utilizada para eliminar la E1 ($98,97\% \pm 0,38\%$), seguida el carbón activo en polvo (PAC) con el $81,78\% \pm 13,84\%$.
- La eficiencia de los carbones activos en polvo y en grano para eliminar la E1 quizás se pueda atribuir a la naturaleza hidrofóbica de la E1, que facilita la adsorción a los coloides orgánicos, a las macromoléculas en agua, a las partículas y a las superficies. Otra razón para la adsorción en el GAC puede ser la baja solubilidad de la estrona en el agua.

- Las membranas de nanofiltración (NF), de ultrafiltración (UF) y de (UF + NF) fueron ineficientes para eliminar la E1, con el $15,32\% \pm 1,30\%$, $23,42\% \pm 3,29\%$ y el $22,06\% \pm 3,74\%$ de eficiencias, respectivamente.
- La ineficiencia de la membrana de NF para eliminar la estrona quizás se pueda atribuir al efecto tamiz, permitiendo el pasaje de la E1 por la membrana, debido al tamaño del poro de la membrana (0,94 nm), comparada con el tamaño de la E1 (diámetro = 0,84 nm) y/o al peso molecular de la estrona (270 g/mol), menor que el de corte de la membrana (1000 g/mol). Otro factor de contribución puede ser la facilidad que la E1 tiene de establecer puentes de hidrógeno que no favorecen su eliminación por la membrana y el propio material de la membrana (celulosa regenerada).
- Las membranas de NF y las de (UF + NF) fueron las mejores tecnologías de tratamiento para eliminar el NP del agua, ambas con el 99,90% de eficiencia.
- La membrana de UF no contribuyó a mejorar la eficiencia de la NF, considerando el tratamiento del agua para eliminar el NP, pues ambos tratamientos eliminaron el 99,90%, siendo que la NF presentó un desvío normal de $1,5 \times 10^{-14}$ y la (UF + NF) presentó un desvío normal de $1,48 \times 10^{-14}$.
- Quizás se pueda atribuir la alta eficiencia de las membranas para eliminar el NP del agua a la naturaleza lipofílica del nonilfenol, que permite la adsorción a las superficies negativas o neutras, llevando a creer que uno de los mecanismos de retención del NP por las membranas fue la adsorción. Otros factores pueden haber colaborado con este alto rechazo, como: la extensión de la cadena del nonilfenol y la alta solubilidad del NP en agua. Pero, se puede concluir que el mecanismo que puede haber dominado el rechazo del NP por la NF, por la UF y por (UF + NF) es el efecto tamiz, debido a la longitud de la cadena de NP.
- La segunda mejor tecnología para eliminar el NP fue el PAC ($98,82\% \pm 0,78\%$), seguida por el GAC ($98,06\% \pm 1,13\%$) y por la UF ($92,90\% \pm 2,04\%$).
- Quizás se pueda atribuir la alta eficiencia de los carbones en polvo y en grano para eliminar el NP del agua al alto valor de \log_{KOW} del NP, que se encuentra entre 3,80 y 4,77, indicando una hidrofobicidad del NP, pudiendo favorecer la adsorción al PAC y al GAC.
- Comparando la eficiencia de la NF ($23,42\% \pm 3,29\%$) con las demás tecnologías de tratamiento de agua para eliminar la estrona, ella fue superior a la UF ($15,32\% \pm 1,30\%$) y a la (UF + NF) ($22,06\% \pm 3,74\%$), pero fue inferior al GAC ($98,97\% \pm 0,38\%$) y al PAC ($81,78\% \pm 13,84\%$). Como conclusión, la NF no fue eficiente para eliminar la estrona.
- Comparando la eficiencia de la NF ($99,90\% \pm 1,5 \times 10^{-14}\%$) con las demás tecnologías de tratamiento de agua para eliminar el nonilfenol, ella fue igual a la (UF + NF), con el $99,90\% \pm 1,48 \times 10^{-14}\%$ de eficiencia, y superior a todas las demás, siendo, por lo tanto, la mejor tecnología de tratamiento para eliminar el NP del agua ultra-pura, previamente contaminada, encontrada en este trabajo.

11.1.2 – Tratamientos realizados utilizando el agua superficial

Delante de los tratamientos realizados con el agua superficial del Río *João Leite*, previamente contaminada con NP y E1, se pudo concluir que:

- De manera general, todos los tratamientos demostraron una alta reproductibilidad (RSD_R), pues solamente el TC (tratamiento convencional) y la UF (membrana de ultrafiltración) presentaron valores superiores a 12% para la RSD_R .
- La alta reproductibilidad también ha sido confirmada comparando los valores medios de los ensayos realizados en días diferentes, donde estos valores se quedaron próximos uno de los otros, con una variación absoluta máxima del 10% para todos los tratamientos, con excepción de los TC, UF y (TC + UF), tanto para la E1 como para el NP. Además, el PAC ha presentado una variancia absoluta de 13,82% para el NP.
- A pesar de los ensayos realizados en días distintos y con muestras preparadas en el día de cada ensayo, los resultados mostraron una alta estabilidad de los ensayos, pues los tratamientos que presentaron las mayores eficiencias para eliminar los disruptores endocrinos presentaron valores bajos de RSD_R (%) y RSD_r (%) (Repetibilidad), como el GAC, el PAC, (TC + GAC), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF).
- Los ensayos con GAC, (TC + GAC), (PAC + TC), (PAC + UF) y (PAC + UF + NF) presentaron los menores valores de variación absoluta, tanto para la E1 como para el NP.
- Los ensayos que demostraron una baja estabilidad, presentando altos valores de RSD_R (%) y de RSD_r (%), para eliminar la E1 fueron: TC, UF, (TC + UF) y (TC + UF + NF), probablemente debido a un posible acumulo de pequeños errores en estos ensayos, explicados en el capítulo de los resultados.
- Los ensayos que demostraron una baja estabilidad, presentando altos valores de RSD_R (%) y de RSD_r (%), para eliminar el NP fueron: TC, UF y (TC + UF), probablemente debido a un posible acumulo de errores en estos ensayos, explicados en el capítulo de los resultados.
- De una manera general, los tratamientos del agua superficial fueron más eficientes para la eliminación del nonilfenol que de la estrona. De los once ensayos realizados, la eficiencia de todos los tratamientos para eliminar el NP fue superior al 82,74%, con excepción de la UF, que presentó una eficiencia del $65,10\% \pm 19,63\%$. En contrapartida, cinco de los tratamientos para eliminar la E1 se mostraron ineficientes con valores de $18,87\% \pm 5,72\%$ para TC; $19,78\% \pm 7,09\%$ para UF; $31,17\% \pm 2,09\%$ para (UF + NF); $27,20\% \pm 3,23\%$ para (TC + UF); y $29,32\% \pm 3,15\%$ para (TC + UF + NF).
- La mejor tecnología de tratamiento para eliminar la E1 del agua superficial fue el (TC + GAC), con el $98,40\% \pm 1,77\%$ de eficiencia, seguida por el GAC con el $98,14\% \pm 0,67\%$ y por el (PAC + UF + NF) con el $86,13\% \pm 0,54\%$ de eficiencia.
- La mejor tecnología de tratamiento para eliminar el NP del agua superficial fue el (TC + UF + NF) con el $99,70\% \pm 0,24\%$ de eficiencia, seguida por (PAC + UF + NF) con el $99,59\% \pm 0,40\%$ y por (UF + NF) con el $99,43\% \pm 0,49\%$ de eficiencia.
- El único tratamiento que se mostró poco eficiente para eliminar el NP del agua superficial fue la UF, con el $65,10\% \pm 19,63\%$.
- Los tratamientos que demostraron las mayores eficiencias para eliminar los dos disruptores endocrinos a la vez fueron: el GAC, el PAC, el (TC + GAC); el (PAC + TC), el (PAC + UF) y el (PAC + UF + NF).
- La eficiencia del GAC para eliminar la E1 ($98,14\% \pm 0,67\%$) del agua superficial fue superior a la del NP ($94,04\% \pm 2,20\%$), probablemente debido a las diferencias entre los tamaños de las moléculas ($NP > E1$), donde el NP puede obstruir la

entrada de los poros, impidiendo una mayor disponibilidad de sitios de adsorción para moléculas grandes como las del NP.

- La eficiencia del PAC para eliminar la E1 ($85,20\% \pm 0,91\%$) fue superior a la del NP ($82,74\% \pm 8,25\%$), pero quedaron muy próximas, considerando el desvío normal de la medida del NP, que engloba el valor encontrado para la E1. Pero, esta pequeña diferencia entre las eficiencias puede haber ocurrido debido a las diferencias de hidrofobicidad de las moléculas, donde $\log_{\text{KOW}}(\text{NP}) > \log_{\text{KOW}}(\text{E1})$, que puede favorecer una mayor adsorción del NP a las partículas presentes en el agua, tornándolas aun mayores, impidiendo una mayor adsorción al PAC.
- El tratamiento convencional obtuvo una eficiencia del $83,83\% \pm 12,21\%$ para eliminar el NP y del $18,87\% \pm 5,72\%$ para eliminar la E1. Quizás se pueda atribuir la mejor eficiencia del TC para eliminar el NP a la mayor solubilidad del NP en agua, al mayor coeficiente de \log_{KOW} y al mayor tamaño de la molécula del NP, comparadas con la E1.
- Considerando solamente una tecnología de tratamiento del agua, la UF fue el tratamiento más ineficiente para eliminar el NP ($65,10\% \pm 19,63\%$) y el segundo peor para eliminar la E1 ($19,78\% \pm 7,09\%$).
- Comparando la eficiencia del GAC con (TC + GAC) y del PAC con (PAC + UF) y (PAC + UF + NF), para eliminar la E1, se ha observado que no hubo mejora significativa en la eficiencia del GAC o del PAC cuando son utilizados con otras tecnologías de tratamiento. Así, la tecnología más eficiente para eliminar la E1 fue el GAC y la segunda mejor fue el PAC.
- Las membranas de UF (100 KDa) y de NF (1 KDa) de celulosa regenerada se mostraron ineficientes para eliminar la E1 del agua superficial.
- La mejor tecnología de tratamiento para eliminar el NP fue la (UF + NF), no presentando mejora significativa en la eficiencia cuando es combinada con otras tecnologías, como (TC + UF + NF) o (PAC + UF + NF).
- La eficiencia del TC presentó una mejora significativa cuando es utilizada con otras tecnologías para eliminar el NP, como (TC + UF + NF), (PAC + TC) y (TC + GAC), indicando que una planta de TC puede ser complementada con GAC, con PAC o con membranas de NF para mejorar la eficiencia para eliminar el NP del agua superficial.
- La eficiencia del PAC ha mejorado mucho cuando es combinada con otra tecnología de tratamiento, como (PAC + TC), (PAC + UF) o (PAC + UF + NF).
- La UF ($65,10\% \pm 19,63\%$) como tecnología aislada para eliminar el NP no fue considerada eficiente, pero, combinada con el carbón activo en polvo (PAC + UF), hubo un aumento de la eficiencia al $95,69\% \pm 1,80\%$, indicando que la UF en combinación con el PAC puede ser considerada satisfactoria.
- Comparando la NF (utilizando la UF como pretratamiento) con las demás tecnologías de tratamiento para eliminar la E1 del agua superficial, ella fue la sexta tecnología más eficiente ($31,17\%$) perdiendo frente a (TC + GAC) con $98,39\%$, (PAC + UF + NF) con $86,13\%$, (PAC + UF) con $85,68\%$, PAC con $85,20\%$ y (PAC + TC) con $82,03\%$; y más eficiente que (TC + UF + NF) con $29,32\%$, (TC + UF) con $27,20\%$, UF con $19,78\%$ y TC con $18,87\%$.
- Comparando la NF (utilizando la UF como pretratamiento) con las demás tecnologías de tratamiento para eliminar el NP del agua superficial, ella fue la tercera tecnología más eficiente, con el $99,43\%$, perdiendo solamente frente a (TC + UF + NF) con $99,70\%$ y para (PAC + UF + NF) con $99,60\%$; pero siendo superior a las demás en la siguiente orden: (PAC + TC) con $99,28\%$, (TC + GAC)

con 98,93%, (PAC + UF) con 95,69%, GAC con 94,04%, TC con 83,83%, (TC + UF) con 83,80%, PAC con 82,74% y UF con 65,10%.

11.1.3 – Tratamientos realizados utilizando dos tipos de muestras acuosas

Considerando el agua ultra-pura y el agua superficial, como diferentes matrices acuosas, previamente contaminadas con los disruptores endocrinos, se pudo concluir que:

- El GAC fue la tecnología que presentó la mayor eficiencia y el PAC fue la que presentó la segunda mejor eficiencia para eliminar la E1, tanto del agua ultra-pura cuanto del agua superficial.
- El GAC fue ligeramente más eficiente para eliminar la E1 del agua ultra-pura ($98,97\% \pm 0,38\%$) que del agua superficial ($98,14\% \pm 0,67\%$), probablemente debido a presencia de sólidos en suspensión que pueden competir con los sitios de adsorción.
- El PAC fue ligeramente más eficiente para eliminar la E1 del agua superficial ($85,20\% \pm 0,91\%$) que del agua ultra-pura ($81,78\% \pm 13,84\%$), probablemente debido a la alta hidrofobicidad y baja solubilidad de la E1 en agua, que permite una mayor adsorción de la E1 a las partículas presentes en el agua superficial, permitiendo mayor adsorción al PAC, ya que lo mismo no estaba en su capacidad última de adsorción, de acuerdo con las dosis del carbón activo en polvo obtenidas a través de las isotermas de adsorción de Freundlich.
- La UF y la (UF + NF) fueron más eficientes para eliminar la E1 del agua superficial ($19,78\% \pm 7,09\%$ y $31,17\% \pm 2,09\%$, respectivamente) que del agua ultra-pura ($15,32\% \pm 1,30\%$ y $22,06\% \pm 3,74\%$, respectivamente), probablemente debido a la posibilidad de la E1 de unirse a las partículas presentes en el agua superficial, mejorando el rechazo de la E1, pues moléculas grandes pueden ser rechazadas más fácilmente por las membranas; y/o la posibilidad de la adsorción de las partículas presentes en el agua superficial a la superficie de la membrana, pudiendo reducir el tamaño de los poros de la membrana, mejorando la eficiencia del rechazo de la E1.
- El tratamiento convencional presentó muy baja eficiencia para eliminar la E1 del agua superficial ($18,87\% \pm 5,72\%$), siguiendo el mismo comportamiento encontrado en trabajos como los de Kim et al. (2007), de Westerhoff et al. (2005) y de Chang et al. (2004). Este tratamiento (TC) no fue realizado en agua ultra-pura debido a ausencia de partículas para flocular.
- La (UF + NF) fue ligeramente más eficiente para eliminar el NP del agua ultra-pura ($99,90\% \pm 1,48 \times 10^{-14}\%$) que del agua superficial ($99,43\% \pm 0,49\%$), mientras que la UF fue mucho más eficiente para eliminar el NP del agua ultra-pura ($92,90\% \pm 2,04\%$) que del agua superficial ($65,10\% \pm 19,63\%$), probablemente debido a la facilidad que el NP tiene de adsorberse en las superficies negativas y neutras, pudiendo atravesar la membrana más fácilmente cuando se adsorbe a algún orgánico neutro (sin carga), de acuerdo con constataciones hechas por Meylan et al. (2007).
- El GAC y el PAC fueron más eficientes para eliminar el NP del agua ultra-pura ($98,06\% \pm 1,13\%$ y $98,82\% \pm 0,78\%$, respectivamente) que del agua superficial ($94,04\% \pm 2,20\%$ y $82,74\% \pm 8,25\%$, respectivamente), probablemente debido a la competición entre el NP y las demás partículas presentes en el agua superficial por sitios de adsorción en el GAC y del PAC.

- El TC presentó $83,83\% \pm 12,21\%$ de eficiencia para eliminar el NP del agua superficial. No se ha podido realizar este tratamiento en el agua ultra-pura debido a falta de partículas para flocular.

11.1.4 – Validación del método analítico

Delante de los resultados obtenidos en las etapas de validación del método analítico para cuantificar la estrona y el nonilfenol en muestras acuosas, utilizando el HPLC/MS/MS, y de los respectivos estudios estadísticos, se ha comprobado que este método analítico es fiable y adecuado para la finalidad propuesta, pues los parámetros del método: linealidad, especificidad, exactitud, precisión e intervalo, fueron debidamente verificados, de acuerdo con el “*Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*”, de la Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003), de la IUPAC (2002) y del INMETRO (2003), con las siguientes características:

- En fase reversa;
- Con ionización por electrospray (ESI);
- En el modo negativo;
- Utilizando el modo isocrático, con fase móvil constituida de metanol (D): agua ultra-pura (C) (85:15), en volumen/volumen;
- Rango de concentración entre 25,0 ng/L y 500,0 ng/L para la estrona;
- Rango de concentración entre 0,75 µg/L y 15,00 µg/L para el nonilfenol;
- Utilizando una columna C₁₈ de fase reversa (ACE 5 C₁₈ – 50 x 4,6 mm – S/N – A56404, ACE – 121 – 0546, con diámetro de partícula igual a 5 µm);
- Temperatura de la columna igual a 30°C y la del auto-inyector igual a 15°C;
- Volumen de inyección igual a 50 µL (el equipo permite un volumen máximo de inyección de 100 µL)
- Flujo de la cromatografía igual a 1,0 mL/min
- Tiempo total de la serie igual a 4,0 minutos.
- Operación del espectrómetro en el modo seguimiento múltiplo de reacción (MRM) para la cuantificación, presentando las siguientes condiciones:
 - Presión de nebulización = 50 psi (equivalente a 3,44 bar);
 - Voltaje del ion = 5500 V;
 - Flujo de gas de secado = 55 L/min;
 - Temperatura del gas de secado = 500 °C; y
 - Potencial de entrada = 10 V;
 - Gas de colisión = 6 V
 - Potencial de salida de colisión = 15 V.

Vale resaltar que este es el primer método validado para cuantificar estrona y nonilfenol, simultáneamente, en muestra acuosa, sin la necesidad de realizar la extracción antes de los análisis y con un tiempo tan corto de serie analítica (4 minutos) en HPLC/MS/MS.

11.2 – RECOMENDACIONES PARA LA CONTINUIDAD

Como sugerencias para trabajos futuros, presentamos las que están a continuación:

1. Evaluar la eficiencia del tratamiento convencional con la adición del cloro para la desinfección;
2. Evaluar si existe competitividad entre la estrona y el nonilfenol en la adsorción con el carbón activado;
3. Trazar isotermas de adsorción utilizando el agua superficial con diferentes valores de turbidez para evaluar la interferencia de la matriz en la capacidad de adsorción del carbón activo en polvo;
4. Evaluar si la turbidez del agua puede influenciar los tratamientos realizados en esta tesis para eliminar la estrona y el nonilfenol y en que rango de valores;
5. Realizar los ensayos con el GAC utilizando columnas en escala real;
6. Desarrollar tecnología para remover la actividad biológica (estrogenicidad) de los disruptores endocrinos retenidos en las membranas, en los filtros de arena o en los filtros de carbón activo;
7. Evaluar el aumento o la disminución del rechazo de la E1 y del NP por la membrana de NF en función del tiempo o del volumen de agua tratada;
8. El pH de trabajo de esta tesis estuvo entre $7,5 \pm 1$. La recomendación es que realice los mismos ensayos para valores diferentes de pH;
9. Realizar este trabajo, cambiando las concentraciones iniciales de E1 y de NP, tanto para más como para menos que la adoptada en este trabajo, para verificar la influencia de la concentración en la eliminación de los disruptores endocrinos en la eficiencia de cada tratamiento realizado;
10. Realizar este trabajo solamente con un contaminante (la E1 o el NP) para comparar con los resultados obtenidos en esta tesis, donde se ha utilizado los dos a la vez;
11. Investigar otras membranas de NF y UF de distinto tamaño de corte y de distinta naturaleza química; y
12. Realizar ensayos de larga duración en continuo con membranas de NF y UF.

ANEXOS

Este tópico presenta los anexos referentes a cuantificación de la estrona y del nonilfenol en los tratamientos del agua ultra-pura (Anexo A1) y del agua superficial (Anexo A2), ambas previamente contaminadas con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, utilizando el método analítico para HPLC/MS/MS validado en este trabajo, mostrado en los capítulos de la metodología y de los resultados.

Las curvas de calibración, las tablas y los cromatogramas de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona y el nonilfenol se exponen en los Subtítulos A1.1 y A1.2, respectivamente.

Los anexos referentes a los tratamientos del agua superficial se exponen en los Subtítulos A2.1 (cuantificación de la estrona – I etapa), A2.2 (cuantificación de la estrona – II etapa); A2.3 (cuantificación del nonilfenol – I etapa); y A2.4 (cuantificación del nonilfenol – II etapa).

A1 – TRATAMIENTO DEL AGUA ULTRA-PURA

Para el tratamiento del agua ultra-pura, viendo de eliminar la estrona ($C_0 = 2,5 \mu\text{g/L}$) y el nonilfenol ($C_0 = 75 \mu\text{g/L}$), se han obtenido las curvas de calibración, las tablas y los cromatogramas relativos a los tratamientos realizados, utilizándose la cromatografía líquida de alto rendimiento acoplado al espectrómetro de masas tándem con el espectrómetro de masas, mostrados a continuación.

A1.1 – Cuantificación de la estrona

Este Subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A1) de la cuantificación de la estrona en agua ultra-pura, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A1 y los respectivos cromatogramas (Figuras A2 hasta A7) generados por HPLC/MS/MS.

A1.1.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

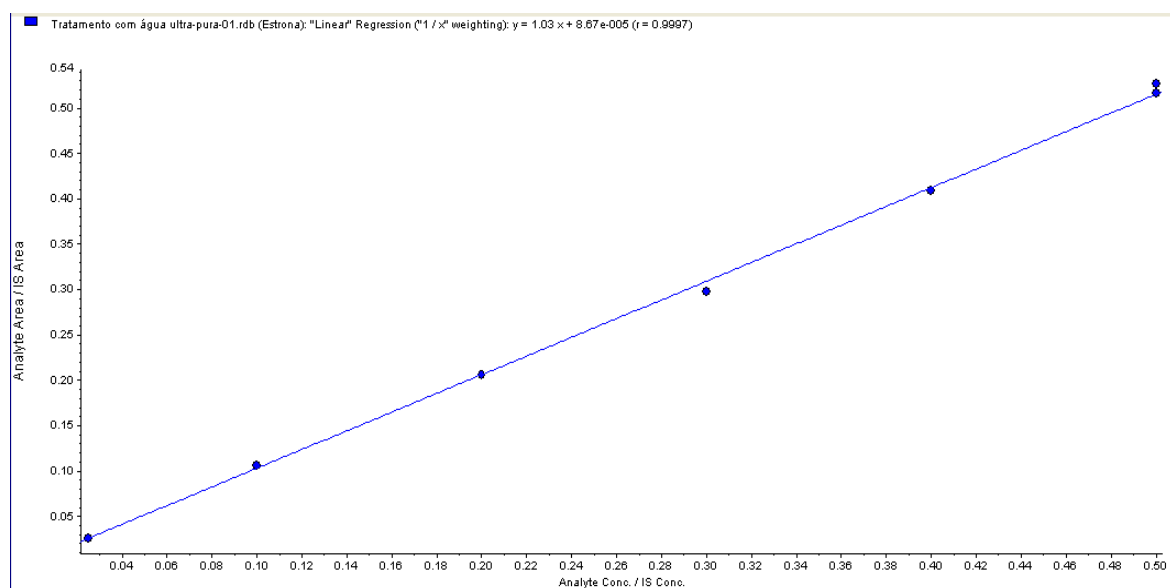


Figura A1 – Curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona

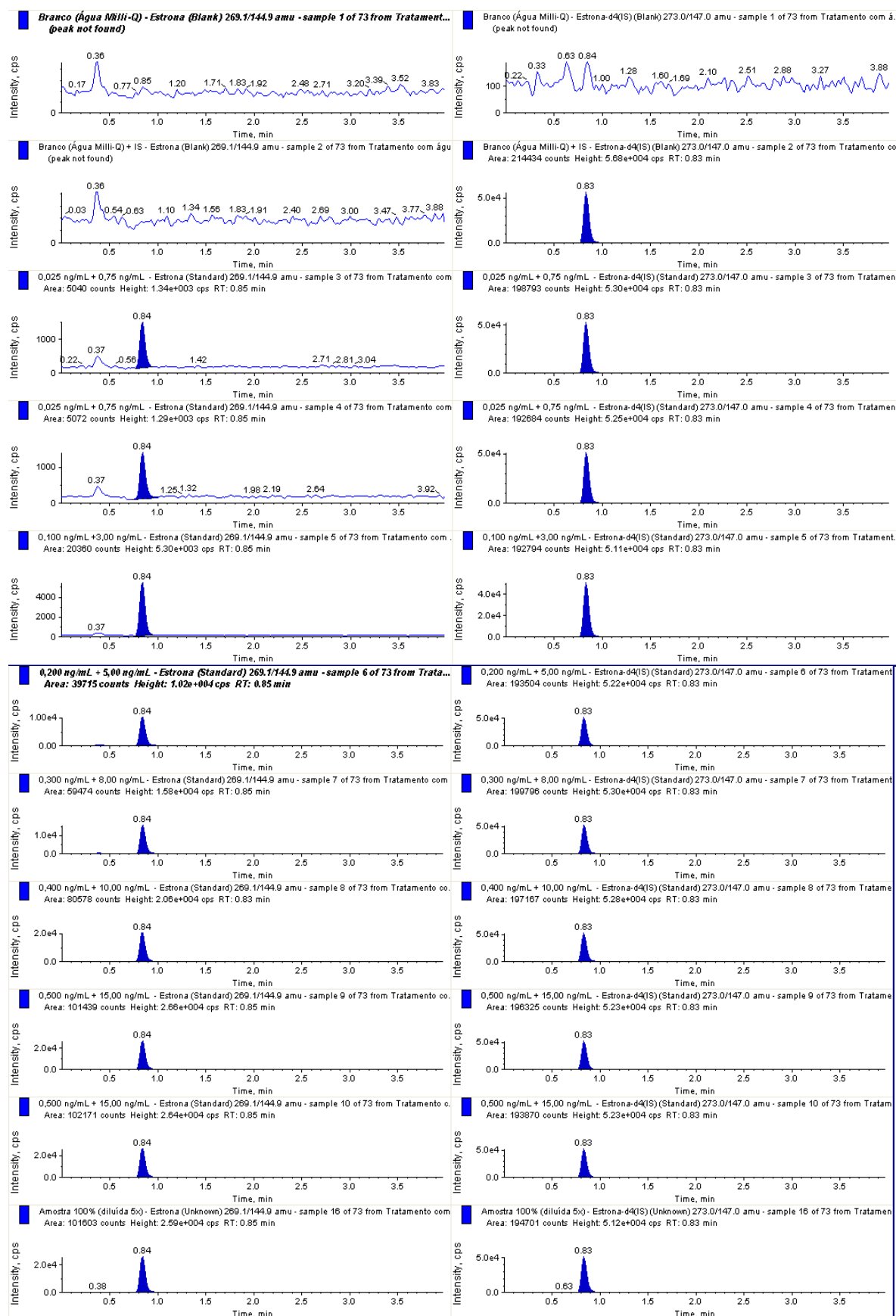


Figura A2 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona

A1.1.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en los tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A1 – Tabla de las mediciones de estrona en agua ultra-pura obtenidas por HPLC/MS/MS.

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
1	Blanco (Água Milli-Q)	Tratamiento com água ultra-pura-01	Blank	0	0	0.000	0.00	0	0.00		N/A	N/A
2	Blanco (Água Milli-Q) + IS	Tratamiento com água ultra-pura-02	Blank	0	0	0.000	0.00	124434	0.83		N/A	N/A
3	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-03	Standard	5040	5040	0.025	0.85	198793	0.83	☑	0.0245	-1.89
4	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-04	Standard	5072	5072	0.025	0.85	192984	0.83	☑	0.0255	1.86
5	0,100 ng/mL + 3,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-05	Standard	20390	20390	0.100	0.85	192794	0.83	☑	0.102	2.43
6	0,200 ng/mL + 5,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-06	Standard	39715	39715	0.200	0.85	193504	0.83	☑	0.199	-0.43
7	0,300 ng/mL + 8,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-07	Standard	59474	59474	0.300	0.85	199796	0.83	☑	0.289	-3.71
8	0,400 ng/mL + 10,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-08	Standard	80578	80578	0.400	0.83	197167	0.83	☑	0.397	-0.84
9	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-09	Standard	101439	101439	0.500	0.85	198325	0.83	☑	0.501	0.29
10	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento com água ultra-pura-10	Standard	102171	102171	0.500	0.85	193870	0.83	☑	0.511	2.30
11	Amostra 100% (diluída 5x)	Tratamiento com água ultra-pura-11	Unknown	101803	101803	N/A	0.85	194701	0.83	☑	0.506	N/A
12	PAC (Tempo cont. = 2h)-01	Tratamiento com água ultra-pura-12	Unknown	212458	212458	N/A	0.85	196157	0.83		1.05	N/A
13	PAC (Tempo cont. = 2h)-02	Tratamiento com água ultra-pura-13	Unknown	50551	50551	N/A	0.85	186445	0.83		0.270	N/A
14	PAC (Tempo cont. = 2h)-03	Tratamiento com água ultra-pura-14	Unknown	50651	50651	N/A	0.83	193336	0.83		0.254	N/A
15	PAC (Tempo cont. = 2h)-04	Tratamiento com água ultra-pura-15	Unknown	50989	50989	N/A	0.85	198970	0.83		0.248	N/A
16	PAC (Tempo cont. = 2h)-05	Tratamiento com água ultra-pura-16	Unknown	233875	233875	N/A	0.85	197316	0.83		1.15	N/A
17	PAC (Tempo cont. = 2h)-06	Tratamiento com água ultra-pura-17	Unknown	51015	51015	N/A	0.85	198777	0.83		0.249	N/A
18	PAC (Tempo cont. = 2h)-07	Tratamiento com água ultra-pura-18	Unknown	183799	183799	N/A	0.83	198183	0.83		0.900	N/A
19	PAC (Tempo cont. = 2h)-08	Tratamiento com água ultra-pura-19	Unknown	55129	55129	N/A	0.85	195823	0.83		0.278	N/A
20	PAC (Tempo cont. = 2h)-09	Tratamiento com água ultra-pura-20	Unknown	55369	55369	N/A	0.85	197057	0.83		0.273	N/A
21	PAC (Tempo cont. = 2h)-10	Tratamiento com água ultra-pura-21	Unknown	53006	53006	N/A	0.85	201140	0.83		0.256	N/A
22	PAC (Tempo cont. = 2h)-11	Tratamiento com água ultra-pura-22	Unknown	70408	70408	N/A	0.85	196785	0.83		0.347	N/A
23	PAC (Tempo cont. = 2h)-12	Tratamiento com água ultra-pura-23	Unknown	52985	52985	N/A	0.83	198854	0.83		0.257	N/A
24	Ultra Filtração (UF)-01	Tratamiento com água ultra-pura-24	Unknown	427459	427459	N/A	0.85	190859	0.83		2.17	N/A
25	Ultra Filtração (UF)-02	Tratamiento com água ultra-pura-25	Unknown	434718	434718	N/A	0.85	197877	0.83		2.13	N/A
26	Ultra Filtração (UF)-03	Tratamiento com água ultra-pura-26	Unknown	441427	441427	N/A	0.85	197596	0.83		2.17	N/A
27	Ultra Filtração (UF)-04	Tratamiento com água ultra-pura-27	Unknown	431785	431785	N/A	0.85	194183	0.83		2.18	N/A
28	Ultra Filtração (UF)-05	Tratamiento com água ultra-pura-28	Unknown	428010	428010	N/A	0.85	197338	0.83		2.11	N/A
29	Ultra Filtração (UF)-06	Tratamiento com água ultra-pura-29	Unknown	443974	443974	N/A	0.85	197797	0.83		2.18	N/A
30	Ultra Filtração (UF)-07	Tratamiento com água ultra-pura-30	Unknown	420641	420641	N/A	0.83	192688	0.83		2.12	N/A
31	Ultra Filtração (UF)-08	Tratamiento com água ultra-pura-31	Unknown	428825	428825	N/A	0.85	198502	0.83		2.10	N/A
32	Ultra Filtração (UF)-09	Tratamiento com água ultra-pura-32	Unknown	425645	425645	N/A	0.85	194247	0.83		2.13	N/A
33	Ultra Filtração (UF)-10	Tratamiento com água ultra-pura-33	Unknown	415028	415028	N/A	0.85	192397	0.83		2.09	N/A
34	Ultra Filtração (UF)-11	Tratamiento com água ultra-pura-34	Unknown	431014	431014	N/A	0.85	192346	0.83		2.17	N/A
35	Ultra Filtração (UF)-12	Tratamiento com água ultra-pura-35	Unknown	435907	435907	N/A	0.85	195102	0.83		2.18	N/A
36	Nano Filtração (NF)-01	Tratamiento com água ultra-pura-36	Unknown	379668	379668	N/A	0.85	183210	0.83		1.83	N/A
37	Nano Filtração (NF)-02	Tratamiento com água ultra-pura-37	Unknown	375191	375191	N/A	0.85	190180	0.83		1.93	N/A
38	Nano Filtração (NF)-03	Tratamiento com água ultra-pura-38	Unknown	353499	353499	N/A	0.83	190356	0.83		1.91	N/A
39	Nano Filtração (NF)-04	Tratamiento com água ultra-pura-39	Unknown	367078	367078	N/A	0.85	186886	0.83		1.84	N/A
40	Nano Filtração (NF)-05	Tratamiento com água ultra-pura-40	Unknown	412394	412394	N/A	0.85	194597	0.83		1.93	N/A
41	Nano Filtração (NF)-06	Tratamiento com água ultra-pura-41	Unknown	358094	358094	N/A	0.85	190621	0.83		2.10	N/A
42	Nano Filtração (NF)-07	Tratamiento com água ultra-pura-42	Unknown			N/A	0.85	187137	0.83		1.86	N/A

Tabla A1 – Continuación...

	Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
43	Nano Filtración (NF)-08	Tratamiento con agua ultra-pura-43	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 394186	N/A	N/A	0.85	195181	0.83		1.96	N/A
44	Nano Filtración (NF)-09	Tratamiento con agua ultra-pura-44	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 404505	N/A	N/A	0.85	199364	0.83		1.97	N/A
45	Nano Filtración (NF)-10	Tratamiento con agua ultra-pura-45	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 358335	N/A	N/A	0.85	184500	0.83		1.89	N/A
46	Nano Filtración (NF)-11	Tratamiento con agua ultra-pura-46	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 382544	N/A	N/A	0.85	189946	0.83		1.95	N/A
47	Nano Filtración (NF)-12	Tratamiento con agua ultra-pura-47	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 407227	N/A	N/A	0.85	191103	0.83		2.07	N/A
48	(UF + NF)-01	Tratamiento con agua ultra-pura-48	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 282209	N/A	N/A	0.85	175454	0.83		1.56	N/A
49	(UF + NF)-02	Tratamiento con agua ultra-pura-49	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 369481	N/A	N/A	0.85	185037	0.83		1.94	N/A
50	(UF + NF)-03	Tratamiento con agua ultra-pura-50	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 387989	N/A	N/A	0.85	187665	0.83		2.01	N/A
51	(UF + NF)-04	Tratamiento con agua ultra-pura-51	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 333434	N/A	N/A	0.85	174023	0.83		1.86	N/A
52	(UF + NF)-05	Tratamiento con agua ultra-pura-52	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 385815	N/A	N/A	0.85	184945	0.83		2.03	N/A
53	(UF + NF)-06	Tratamiento con agua ultra-pura-53	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 386090	N/A	N/A	0.85	178335	0.83		2.10	N/A
54	(UF + NF)-07	Tratamiento con agua ultra-pura-54	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 329128	N/A	N/A	0.83	175115	0.83		1.82	N/A
55	(UF + NF)-08	Tratamiento con agua ultra-pura-55	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 350179	N/A	N/A	0.85	182185	0.83		1.92	N/A
56	(UF + NF)-09	Tratamiento con agua ultra-pura-56	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 370238	N/A	N/A	0.85	182794	0.83		1.97	N/A
57	(UF + NF)-10	Tratamiento con agua ultra-pura-57	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 343184	N/A	N/A	0.85	178584	0.83		1.89	N/A
58	(UF + NF)-11	Tratamiento con agua ultra-pura-58	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 387592	N/A	N/A	0.85	183119	0.83		2.05	N/A
59	(UF + NF)-12	Tratamiento con agua ultra-pura-59	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 385590	N/A	N/A	0.85	178396	0.83		2.10	N/A
60	GAC-01	Tratamiento con agua ultra-pura-60	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 2670	N/A	N/A	0.85	90800	0.83		0.0285	N/A
61	GAC-02	Tratamiento con agua ultra-pura-61	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 4988	N/A	N/A	0.85	114577	0.83		0.0421	N/A
62	GAC-03	Tratamiento con agua ultra-pura-62	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 3289	N/A	N/A	0.85	183147	0.83		0.0173	N/A
63	GAC-04	Tratamiento con agua ultra-pura-63	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 3691	N/A	N/A	0.85	185943	0.83		0.0191	N/A
64	GAC-05	Tratamiento con agua ultra-pura-64	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 2835	N/A	N/A	0.85	61812	0.83		0.0446	N/A
65	GAC-06	Tratamiento con agua ultra-pura-65	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 3424	N/A	N/A	0.85	178587	0.83		0.0185	N/A
66	GAC-07	Tratamiento con agua ultra-pura-66	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 3814	N/A	N/A	0.85	187412	0.83		0.0197	N/A
67	GAC-08	Tratamiento con agua ultra-pura-67	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 5244	N/A	N/A	0.85	180171	0.83		0.0282	N/A
68	GAC-09	Tratamiento con agua ultra-pura-68	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 6045	N/A	N/A	0.85	174318	0.83		0.0336	N/A
69	GAC-10	Tratamiento con agua ultra-pura-69	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 3598	N/A	N/A	0.85	174631	0.83		0.0199	N/A
70	GAC-11	Tratamiento con agua ultra-pura-70	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 4916	N/A	N/A	0.85	178556	0.83		0.0286	N/A
71	GAC-12	Tratamiento con agua ultra-pura-71	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wif	Estroña 2553	N/A	N/A	0.85	160062	0.83		0.0154	N/A

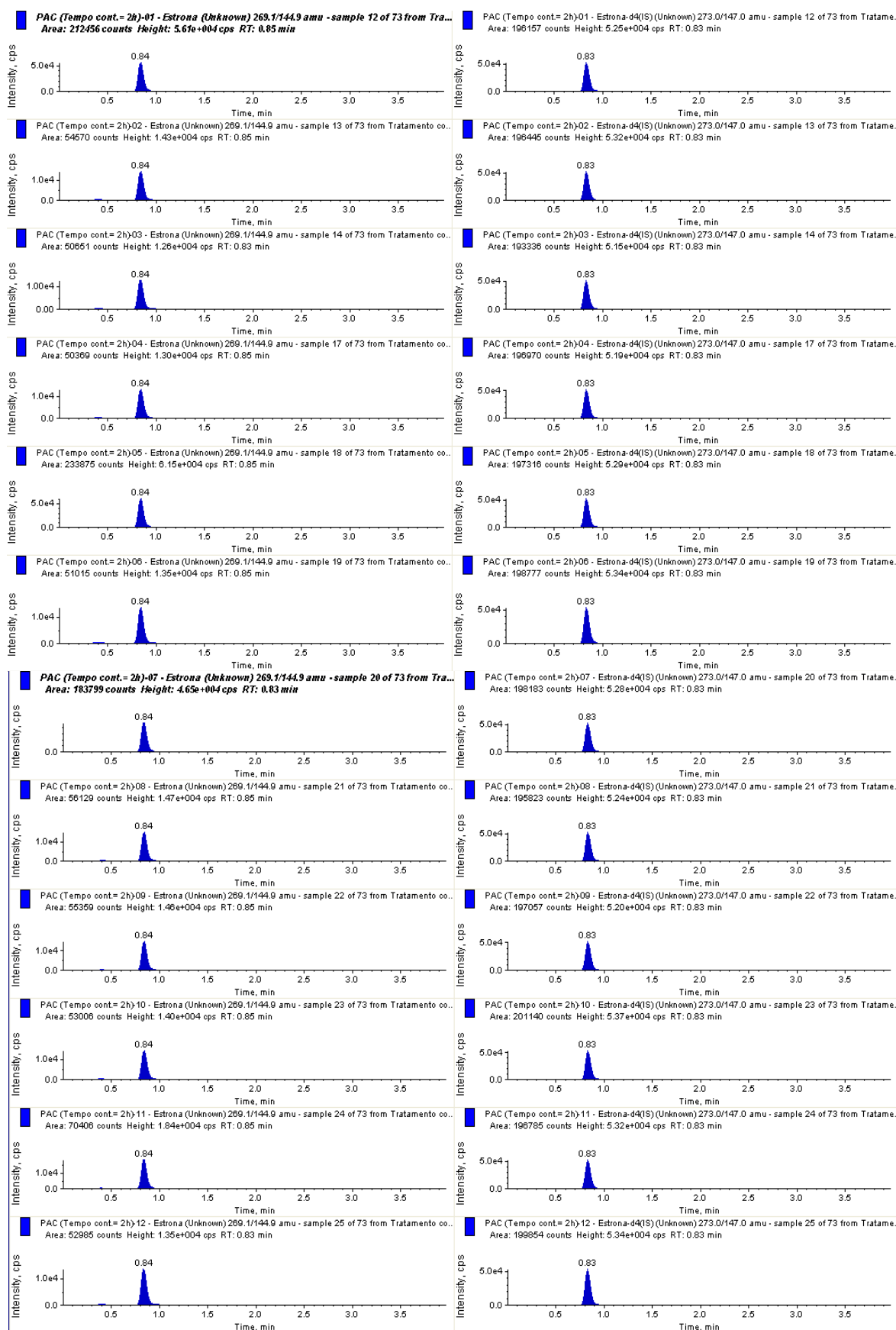


Figura A3 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando el PAC

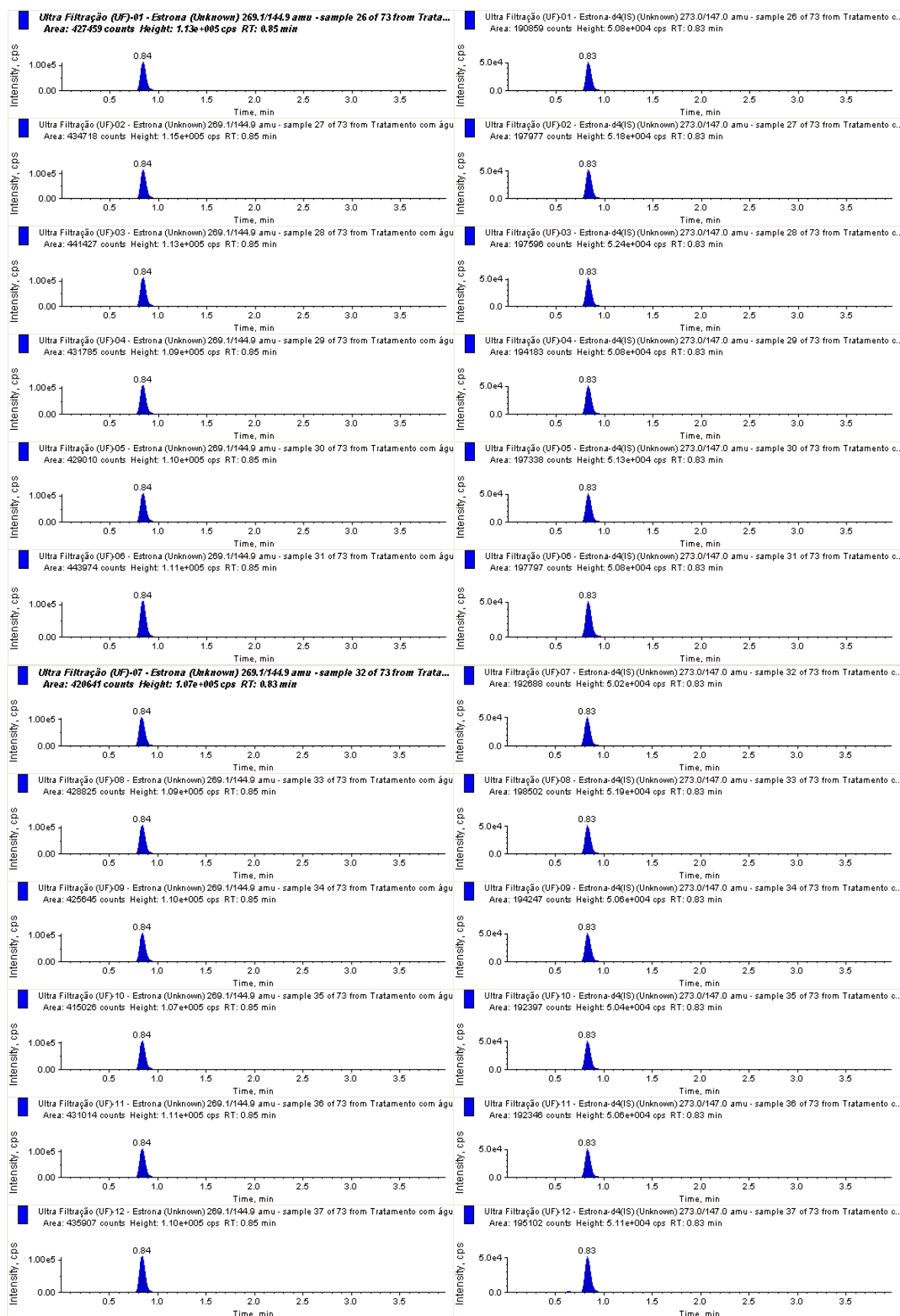


Figura A4 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la UF

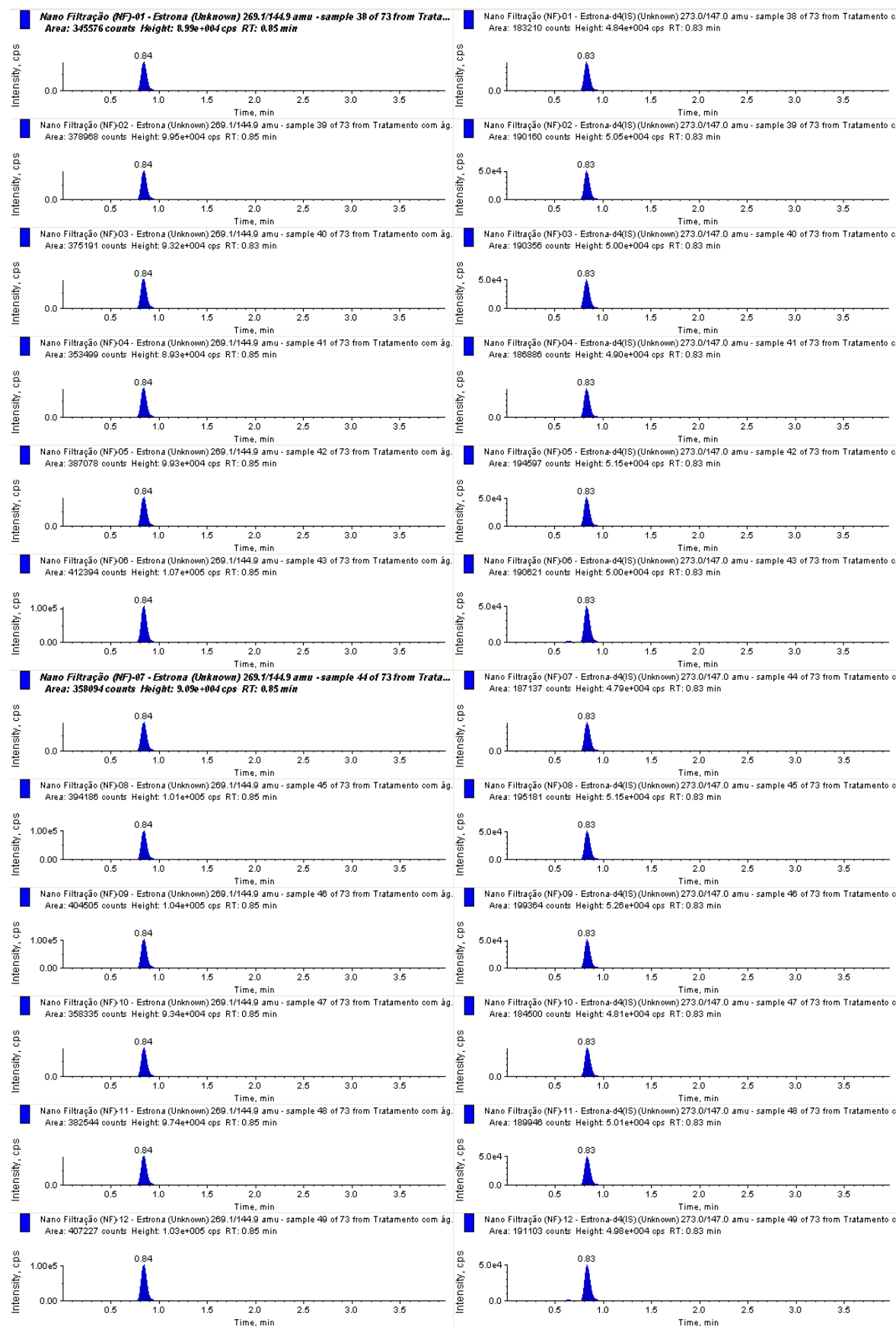


Figura A5 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la NF

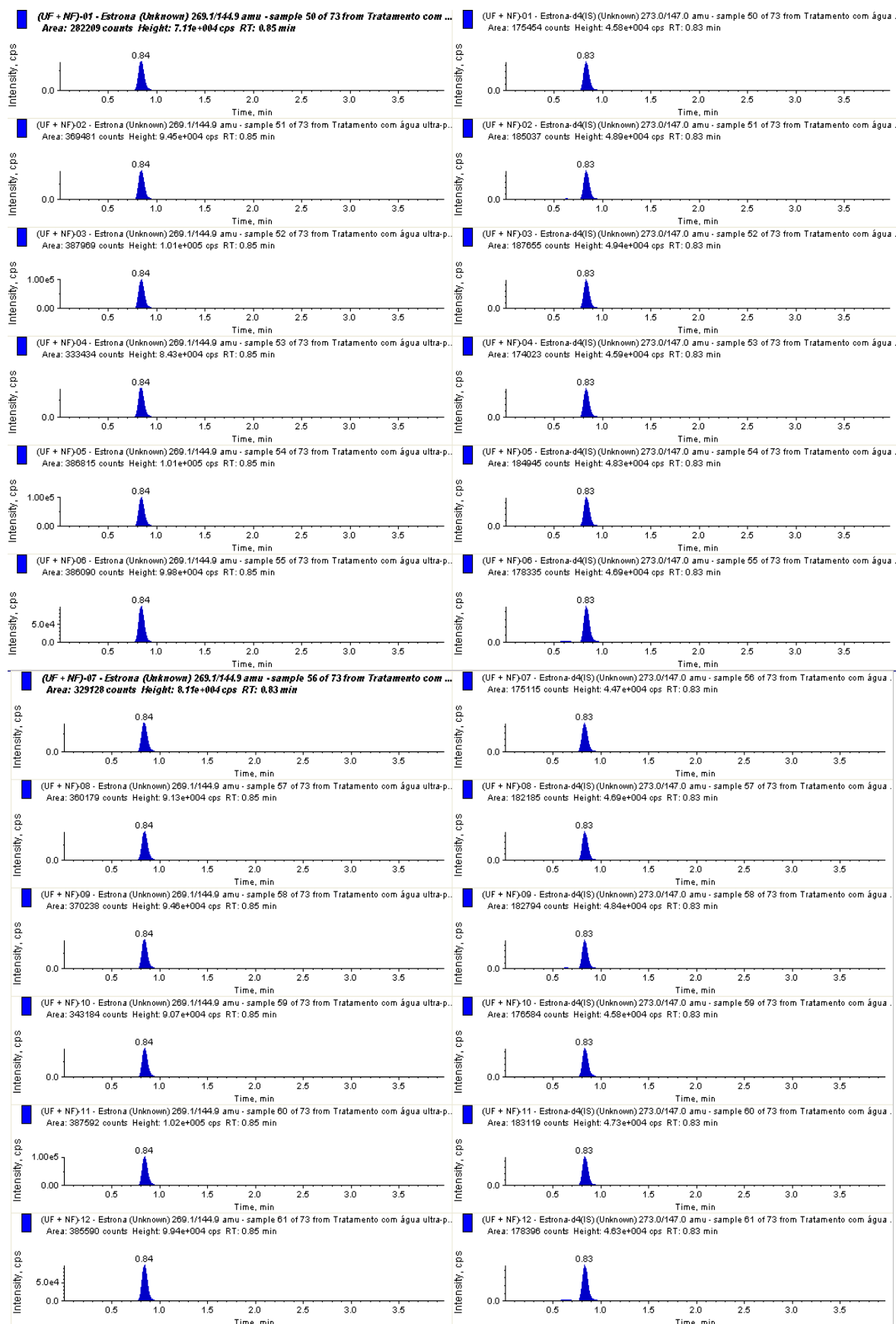


Figura A6 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF)

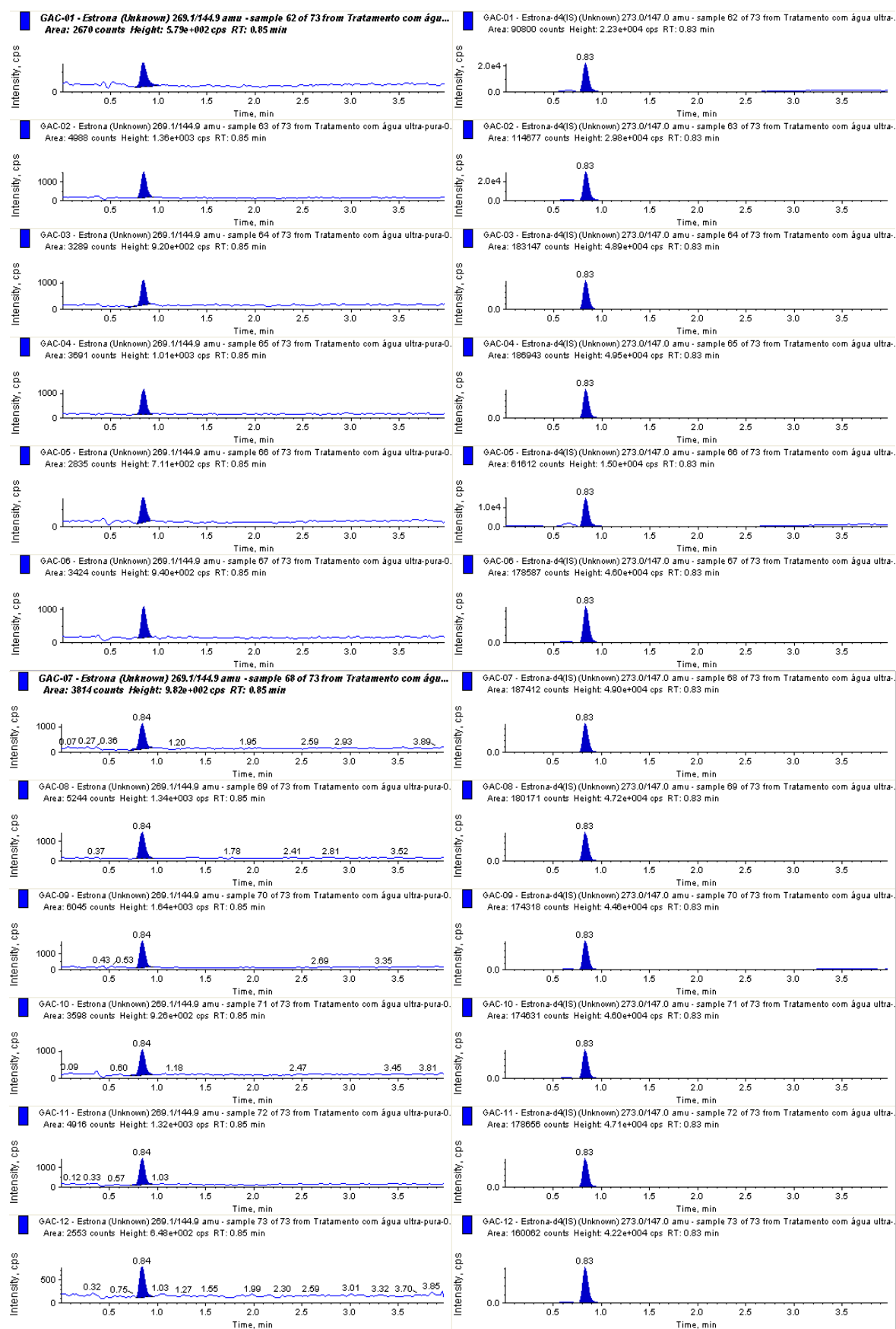


Figura A7 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar la estrona utilizando el GAC

A1.2 – Cuantificación del nonilfenol

Este subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A8) de la cuantificación del nonilfenol en agua ultra-pura, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A2 y los respectivos cromatogramas (Figuras A10 hasta A14) generados por HPLC/MS/MS.

A1.2.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

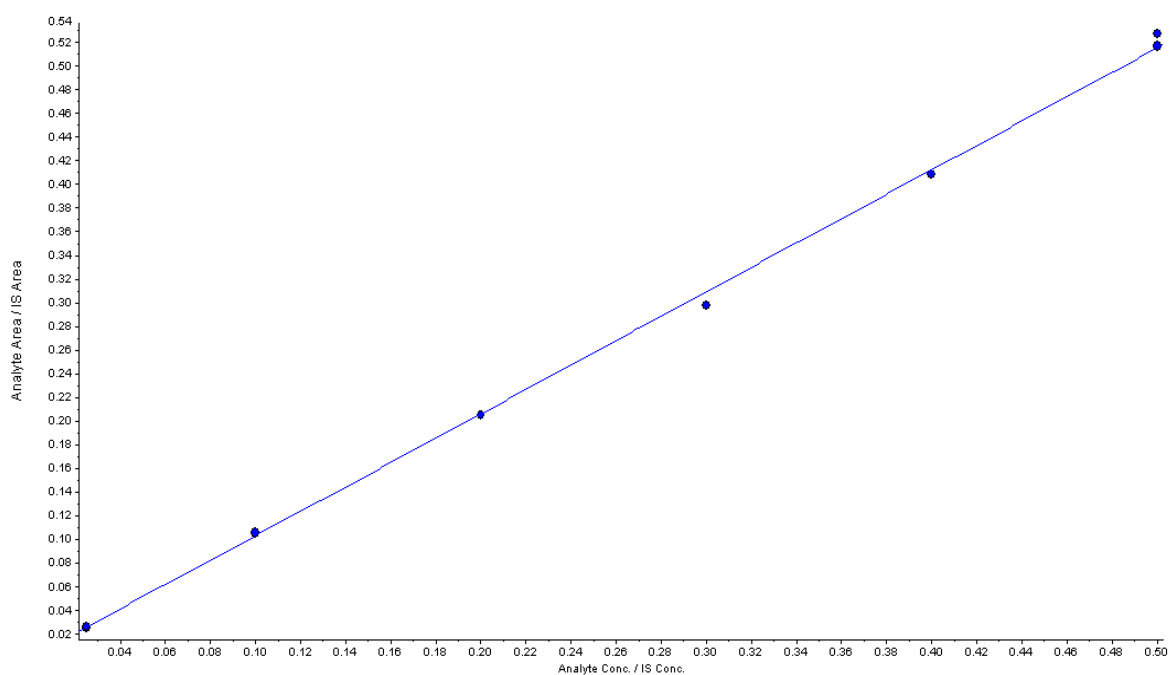


Figura A8 – Curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol

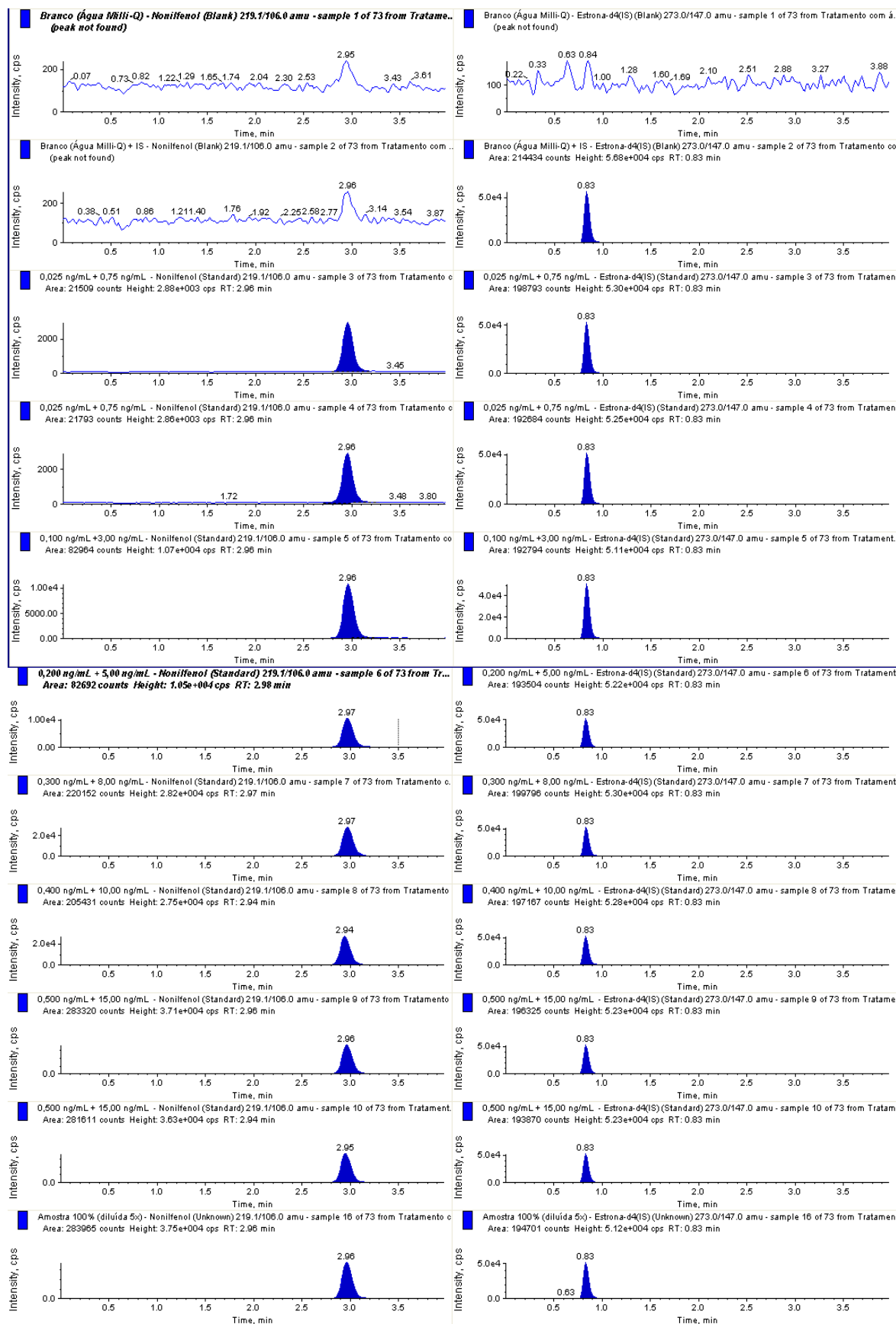


Figura A9 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol

A1.1.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en los tratamientos del agua ultra-pura, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A2 – Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua ultra-pura obtenidas por HPLC/MS/MS.

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Deviation %
1	Branco (Água Milli-Q)	Tratamiento con água ultra-pura-01	Blank	Nonilfenol	0	0.000	0.00	0	0.00		N/A	N/A
2	Branco (Água Milli-Q) + IS	Tratamiento con água ultra-pura-02	Blank	Nonilfenol	0	0.000	0.00	214434	0.83		N/A	N/A
3	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-03	Standard	Nonilfenol	21509	0.750	2.96	198793	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	0.759	1.18
4	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-04	Standard	Nonilfenol	21793	0.750	2.96	192684	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	0.811	8.14
5	0,100 ng/mL + 3,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-05	Standard	Nonilfenol	82964	3.000	2.96	192794	0.83	<input type="checkbox"/>	4.19	39.70
6	0,200 ng/mL + 5,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-06	Standard	Nonilfenol	82692	5.000	2.98	193504	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	4.16	-16.82
7	0,300 ng/mL + 8,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-07	Standard	Nonilfenol	220152	8.000	2.97	199796	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	11.3	41.82
8	0,400 ng/mL + 10,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-08	Standard	Nonilfenol	205431	10.000	2.94	197167	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	10.7	7.07
9	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-09	Standard	Nonilfenol	283320	15.000	2.96	196325	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	15.0	-0.12
10	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento con água ultra-pura-10	Standard	Nonilfenol	281611	15.000	2.94	193870	0.83	<input checked="" type="checkbox"/>	15.1	0.55
11	Amostra 100% (diluida 5x)	Tratamiento con água ultra-pura-11	Unknown	Nonilfenol	283965	N/A	2.96	194701	0.83		N/A	N/A
12	PAC (Tempo cont. = 2h)-01	Tratamiento con água ultra-pura-12	Unknown	Nonilfenol	129022	N/A	2.96	196157	0.83		6.61	N/A
13	PAC (Tempo cont. = 2h)-02	Tratamiento con água ultra-pura-13	Unknown	Nonilfenol	30654	N/A	2.96	196445	0.83		1.28	N/A
14	PAC (Tempo cont. = 2h)-03	Tratamiento con água ultra-pura-14	Unknown	Nonilfenol	28228	N/A	2.94	193336	0.83		1.05	N/A
15	PAC (Tempo cont. = 2h)-04	Tratamiento con água ultra-pura-15	Unknown	Nonilfenol	13291	N/A	2.96	196970	0.83		0.325	N/A
16	PAC (Tempo cont. = 2h)-05	Tratamiento con água ultra-pura-16	Unknown	Nonilfenol	48083	N/A	2.98	197316	0.83		2.20	N/A
17	PAC (Tempo cont. = 2h)-06	Tratamiento con água ultra-pura-17	Unknown	Nonilfenol	19612	N/A	2.94	198777	0.83		0.657	N/A
18	PAC (Tempo cont. = 2h)-07	Tratamiento con água ultra-pura-18	Unknown	Nonilfenol	36070	N/A	2.96	198183	0.83		1.55	N/A
19	PAC (Tempo cont. = 2h)-08	Tratamiento con água ultra-pura-19	Unknown	Nonilfenol	21179	N/A	2.96	195823	0.83		0.758	N/A
20	PAC (Tempo cont. = 2h)-09	Tratamiento con água ultra-pura-20	Unknown	Nonilfenol	20535	N/A	2.96	197057	0.83		0.738	N/A
21	PAC (Tempo cont. = 2h)-10	Tratamiento con água ultra-pura-21	Unknown	Nonilfenol	12866	N/A	2.96	201140	0.83		0.268	N/A
22	PAC (Tempo cont. = 2h)-11	Tratamiento con água ultra-pura-22	Unknown	Nonilfenol	13734	N/A	2.94	196785	0.83		0.360	N/A
23	PAC (Tempo cont. = 2h)-12	Tratamiento con água ultra-pura-23	Unknown	Nonilfenol	19193	N/A	2.96	199354	0.83		0.629	N/A
24	Ultra Filtração (UF)-01	Tratamiento con água ultra-pura-24	Unknown	Nonilfenol	110244	N/A	2.96	190859	0.83		5.76	N/A
25	Ultra Filtração (UF)-02	Tratamiento con água ultra-pura-25	Unknown	Nonilfenol	126874	N/A	2.96	197977	0.83		6.43	N/A
26	Ultra Filtração (UF)-03	Tratamiento con água ultra-pura-26	Unknown	Nonilfenol	143259	N/A	2.96	197596	0.83		7.33	N/A
27	Ultra Filtração (UF)-04	Tratamiento con água ultra-pura-27	Unknown	Nonilfenol	118913	N/A	2.94	194183	0.83		6.13	N/A
28	Ultra Filtração (UF)-05	Tratamiento con água ultra-pura-28	Unknown	Nonilfenol	81706	N/A	2.96	197338	0.83		4.56	N/A
29	Ultra Filtração (UF)-06	Tratamiento con água ultra-pura-29	Unknown	Nonilfenol	135910	N/A	2.96	197797	0.83		6.93	N/A
30	Ultra Filtração (UF)-07	Tratamiento con água ultra-pura-30	Unknown	Nonilfenol	126827	N/A	2.94	192688	0.83		6.62	N/A
31	Ultra Filtração (UF)-08	Tratamiento con água ultra-pura-31	Unknown	Nonilfenol	91853	N/A	2.96	198502	0.83		4.54	N/A
32	Ultra Filtração (UF)-09	Tratamiento con água ultra-pura-32	Unknown	Nonilfenol	114348	N/A	2.96	194247	0.83		5.88	N/A
33	Ultra Filtração (UF)-10	Tratamiento con água ultra-pura-33	Unknown	Nonilfenol	91470	N/A	2.96	192367	0.83		4.87	N/A
34	Ultra Filtração (UF)-11	Tratamiento con água ultra-pura-34	Unknown	Nonilfenol	49676	N/A	2.96	192346	0.83		2.36	N/A
35	Ultra Filtração (UF)-12	Tratamiento con água ultra-pura-35	Unknown	Nonilfenol	63644	N/A	2.96	195102	0.83		3.08	N/A
36	Nano Filtração (NF)-01	Tratamiento con água ultra-pura-36	Unknown	Nonilfenol	448	N/A	2.98	193210	0.83		< 0	N/A
37	Nano Filtração (NF)-02	Tratamiento con água ultra-pura-37	Unknown	Nonilfenol	950	N/A	2.95	190160	0.83		< 0	N/A
38	Nano Filtração (NF)-03	Tratamiento con água ultra-pura-38	Unknown	Nonilfenol	1236	N/A	2.95	190356	0.83		< 0	N/A
39	Nano Filtração (NF)-04	Tratamiento con água ultra-pura-39	Unknown	Nonilfenol	338	N/A	2.96	186866	0.83		< 0	N/A
40	Nano Filtração (NF)-05	Tratamiento con água ultra-pura-40	Unknown	Nonilfenol	418	N/A	2.98	194597	0.83		< 0	N/A
41	Nano Filtração (NF)-06	Tratamiento con água ultra-pura-41	Unknown	Nonilfenol	912	N/A	2.98	190621	0.83		< 0	N/A
42	Nano Filtração (NF)-07	Tratamiento con água ultra-pura-42	Unknown	Nonilfenol	581	N/A	2.96	187137	0.83		< 0	N/A
43	Nano Filtração (NF)-08	Tratamiento con água ultra-pura-43	Unknown	Nonilfenol	386	N/A	2.96	195181	0.83		< 0	N/A

Tabla A2 – Continuación...

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
44 Nano Filtración (NF)-09	Tratamiento con agua ultra-pura-44	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	523	N/A	2.96	199364	0.83		< 0	N/A
45 Nano Filtración (NF)-10	Tratamiento con agua ultra-pura-45	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	650	N/A	2.96	184500	0.83		< 0	N/A
46 Nano Filtración (NF)-11	Tratamiento con agua ultra-pura-46	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	354	N/A	2.93	189946	0.83		< 0	N/A
47 Nano Filtración (NF)-12	Tratamiento con agua ultra-pura-47	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	712	N/A	2.94	191103	0.83		< 0	N/A
48 (UF + NF)-01	Tratamiento con agua ultra-pura-48	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	5934	N/A	2.96	175454	0.83		< 0	N/A
49 (UF + NF)-02	Tratamiento con agua ultra-pura-49	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	6738	N/A	2.96	185037	0.83		< 0	N/A
50 (UF + NF)-03	Tratamiento con agua ultra-pura-50	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	4268	N/A	2.96	187655	0.83		< 0	N/A
51 (UF + NF)-04	Tratamiento con agua ultra-pura-51	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	2384	N/A	2.96	174023	0.83		< 0	N/A
52 (UF + NF)-05	Tratamiento con agua ultra-pura-52	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1937	N/A	2.96	184945	0.83		< 0	N/A
53 (UF + NF)-06	Tratamiento con agua ultra-pura-53	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1825	N/A	2.96	178335	0.83		< 0	N/A
54 (UF + NF)-07	Tratamiento con agua ultra-pura-54	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1755	N/A	2.96	175115	0.83		< 0	N/A
55 (UF + NF)-08	Tratamiento con agua ultra-pura-55	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1321	N/A	2.98	182185	0.83		< 0	N/A
56 (UF + NF)-09	Tratamiento con agua ultra-pura-56	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	3048	N/A	2.96	182794	0.83		< 0	N/A
57 (UF + NF)-10	Tratamiento con agua ultra-pura-57	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	2088	N/A	2.98	176584	0.83		< 0	N/A
58 (UF + NF)-11	Tratamiento con agua ultra-pura-58	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1975	N/A	2.96	183119	0.83		< 0	N/A
59 (UF + NF)-12	Tratamiento con agua ultra-pura-59	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	1378	N/A	2.98	178396	0.83		< 0	N/A
60 GAC-01	Tratamiento con agua ultra-pura-60	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	14862	N/A	2.95	80800	0.83		1.35	N/A
61 GAC-02	Tratamiento con agua ultra-pura-61	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	38592	N/A	2.98	114677	0.83		3.19	N/A
62 GAC-03	Tratamiento con agua ultra-pura-62	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	43513	N/A	2.96	183147	0.83		2.14	N/A
63 GAC-04	Tratamiento con agua ultra-pura-63	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	28011	N/A	2.96	186943	0.83		1.20	N/A
64 GAC-05	Tratamiento con agua ultra-pura-64	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	29881	N/A	2.96	61612	0.83		4.79	N/A
65 GAC-06	Tratamiento con agua ultra-pura-65	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	22121	N/A	2.96	176587	0.83		0.926	N/A
66 GAC-07	Tratamiento con agua ultra-pura-66	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	38252	N/A	2.98	167412	0.83		1.78	N/A
67 GAC-08	Tratamiento con agua ultra-pura-67	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	50153	N/A	2.98	180171	0.83		2.57	N/A
68 GAC-09	Tratamiento con agua ultra-pura-68	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	19143	N/A	2.98	174318	0.83		0.778	N/A
69 GAC-10	Tratamiento con agua ultra-pura-69	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	20452	N/A	2.98	174631	0.83		0.864	N/A
70 GAC-11	Tratamiento con agua ultra-pura-70	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	16386	N/A	2.98	178656	0.83		0.583	N/A
71 GAC-12	Tratamiento con agua ultra-pura-71	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-01.wiff	Nonilfenol	15531	N/A	2.98	160052	0.83		0.706	N/A

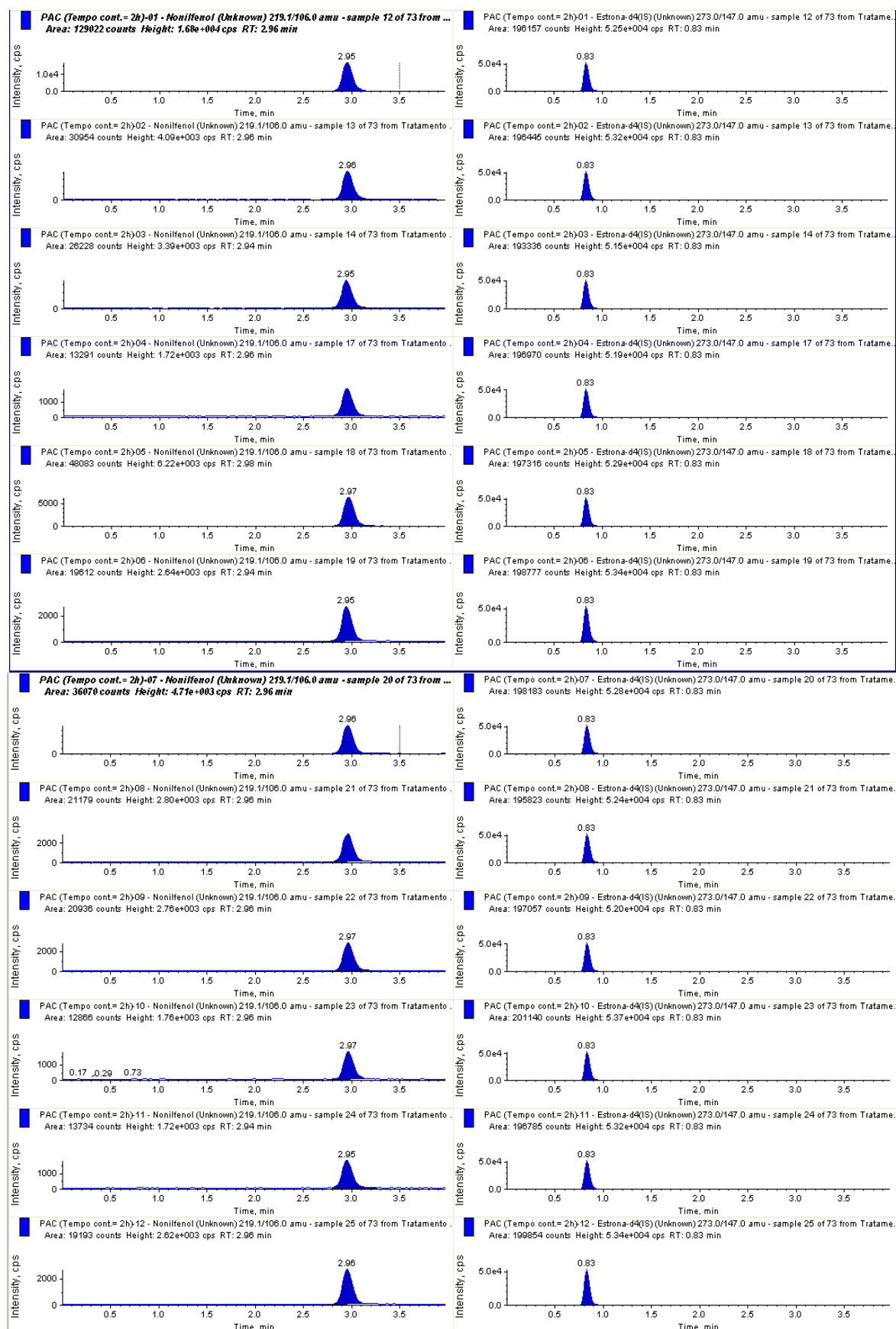


Figura A10 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC

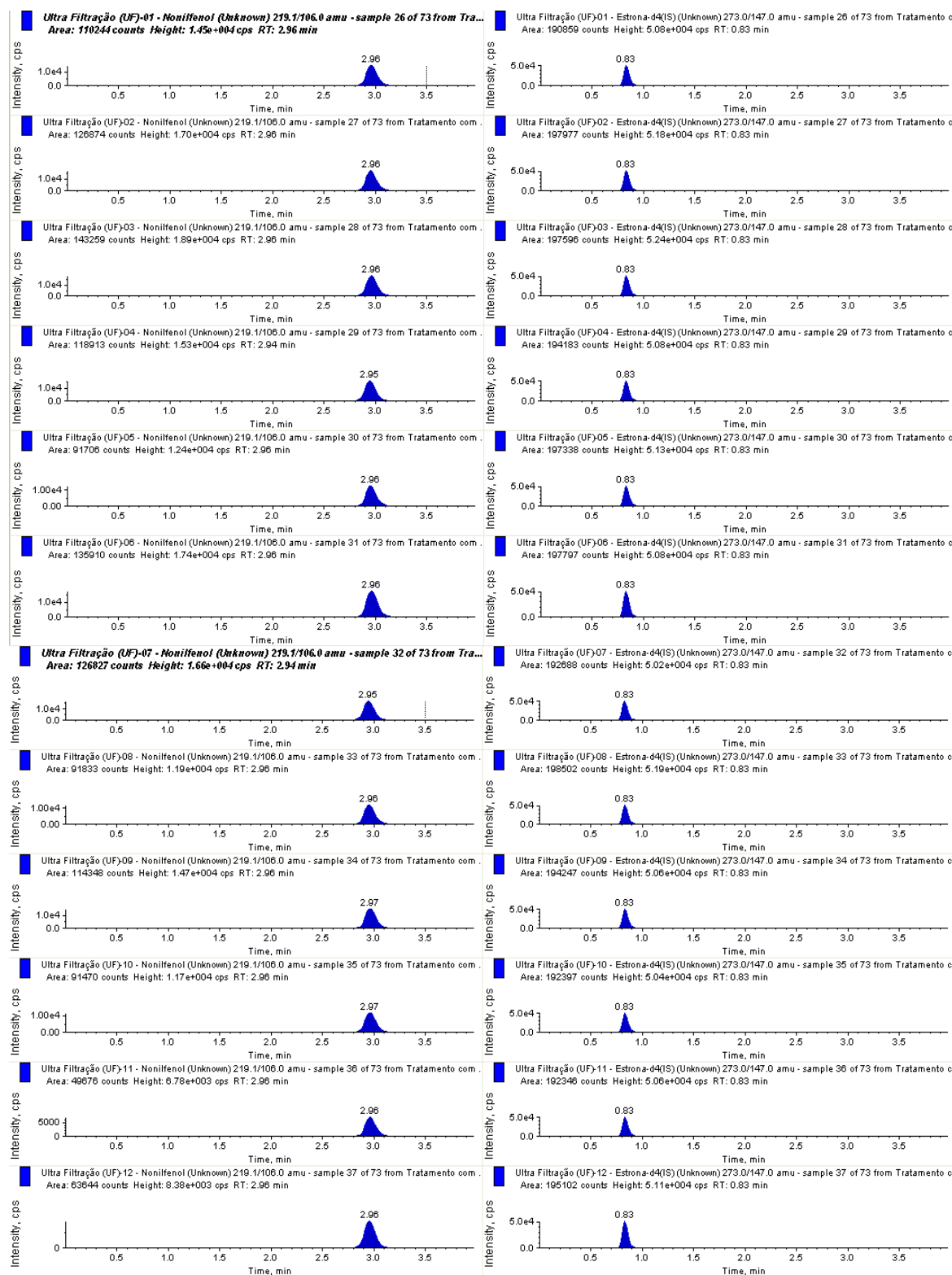


Figura A11 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la UF

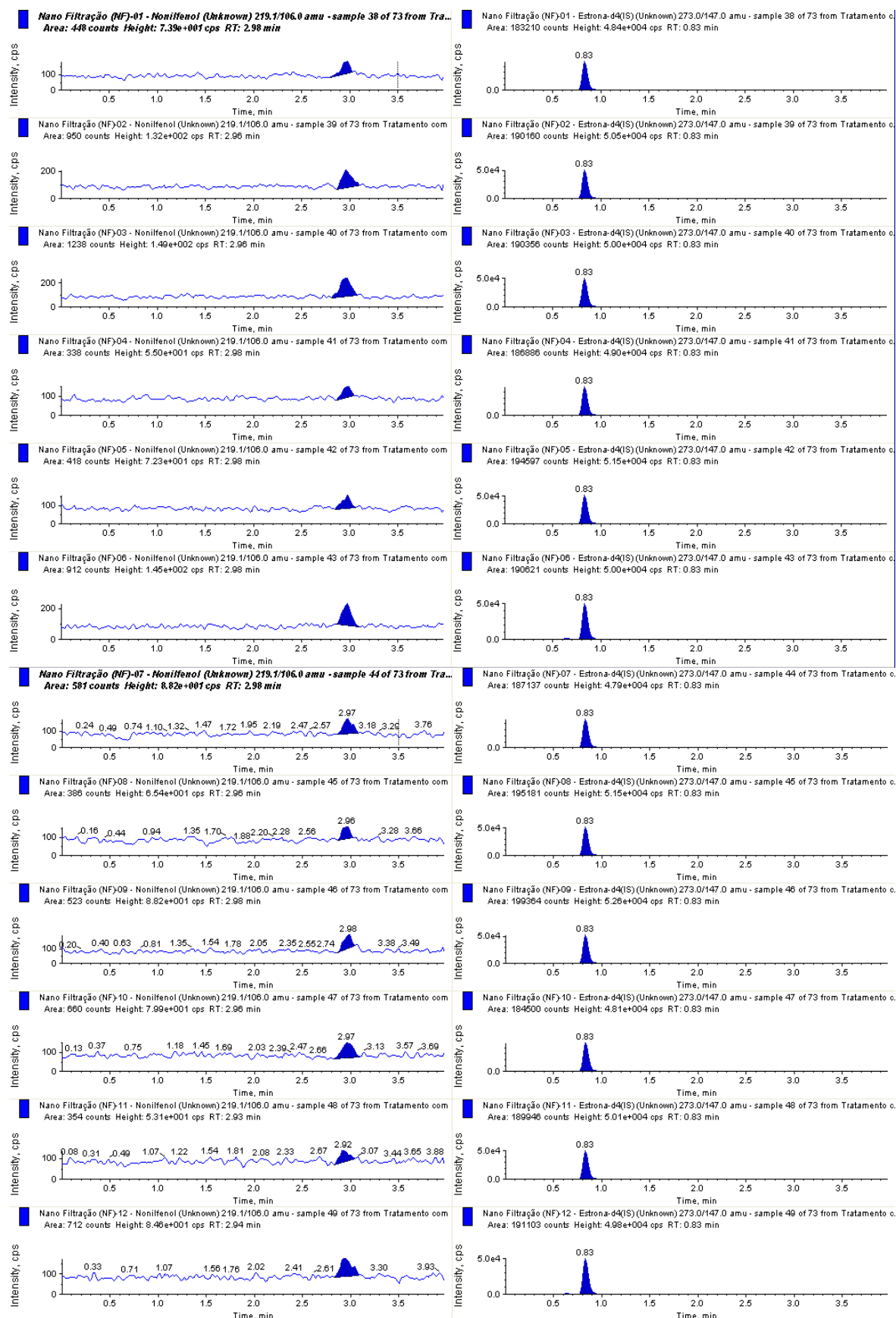


Figura A12 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la NF

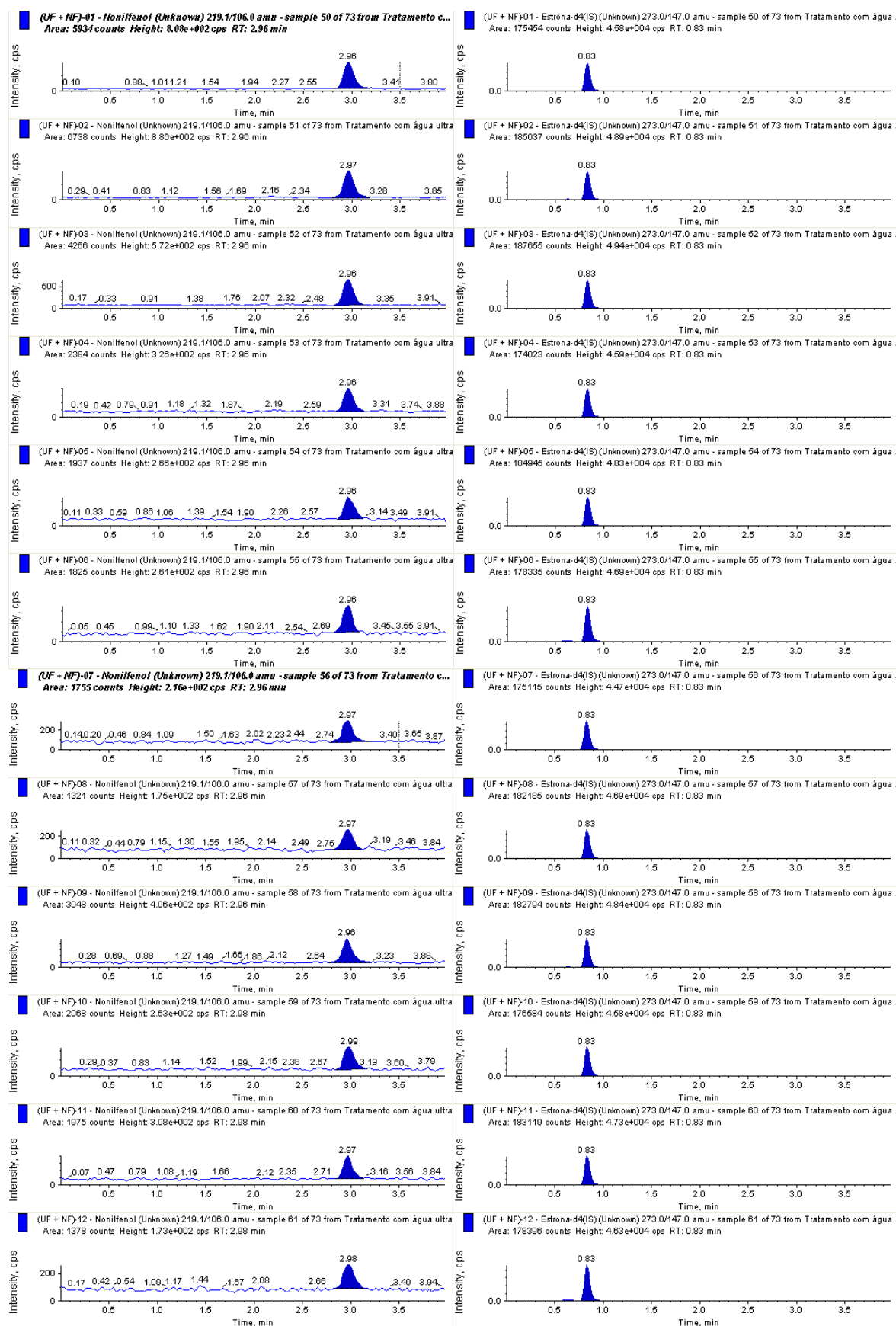


Figura A13 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF)

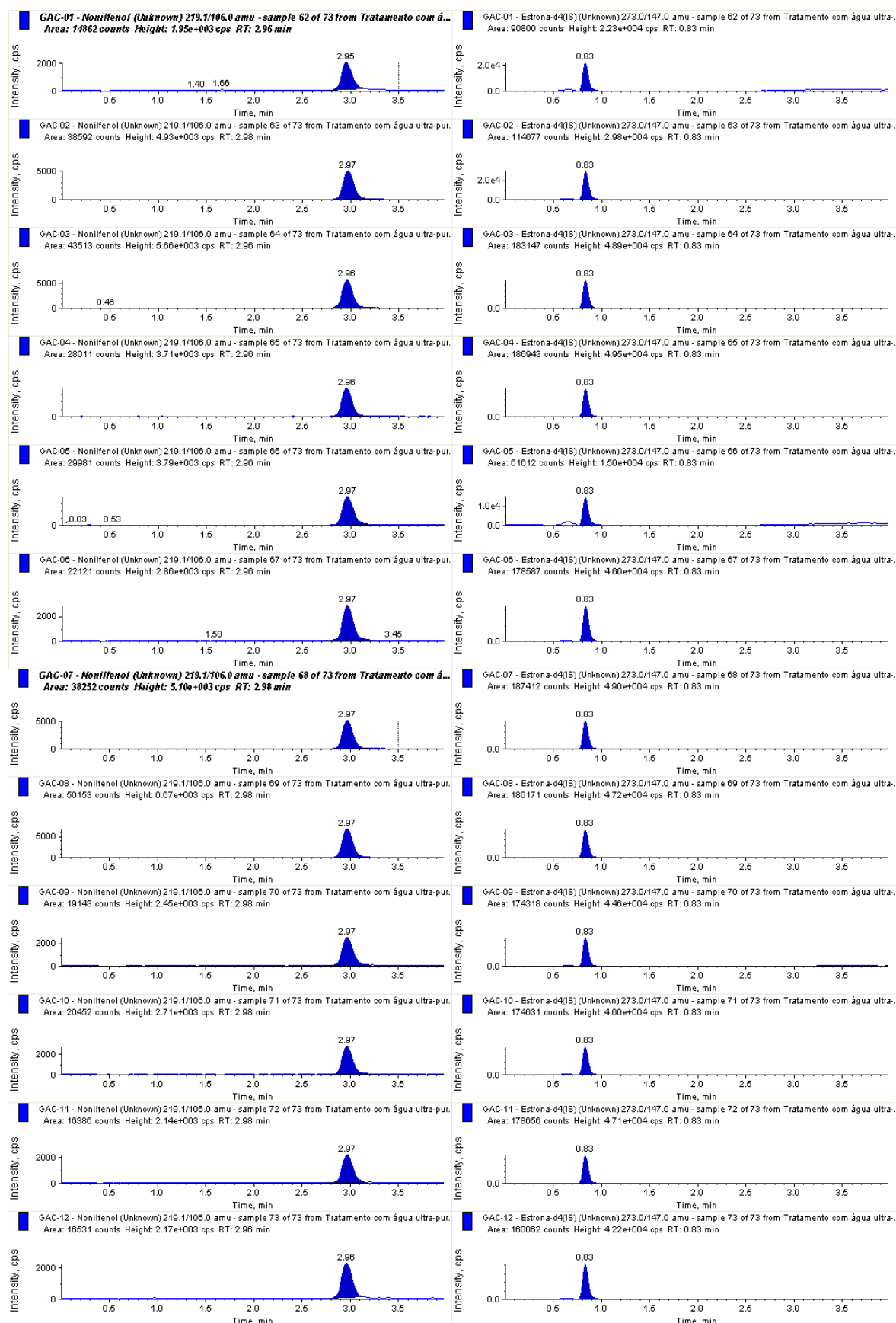


Figura A14 – Cromatogramas de los resultados de los tratamientos del agua ultra-pura para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC

A2 – TRATAMIENTO DEL AGUA SUPERFICIAL

Para el tratamiento del agua superficial, viendo de eliminar la estrona ($C_0 = 2,5 \mu\text{g/L}$) y el nonilfenol ($C_0 = 75 \mu\text{g/L}$), se han obtenido las curvas de calibración, las tablas y los cromatogramas relativos a los tratamientos realizados, utilizándose la cromatografía líquida de alto rendimiento acoplado al espectrómetro de masas tándem con el espectrómetro de masas, se muestran a continuación.

Los tratamientos se realizaron en dos etapas: la primera en el mes de julio/2009 y la segunda en el mes de septiembre/2009. Los Subtítulos A2.1 y A2.2 exponen los anexos referentes a cuantificación de la estrona en los meses de julio (I etapa) y septiembre (II etapa), respectivamente; mientras que los Subtítulos A2.3 y A2.4 exponen los anexos referentes a cuantificación del nonilfenol en las etapas I y II, respectivamente.

A2.1 – Cuantificación de la estrona en la I etapa de los tratamientos

Este Subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A15) de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A3 y los respectivos cromatogramas (Figuras A16 hasta A29) generados por HPLC/MS/MS.

A2.1.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

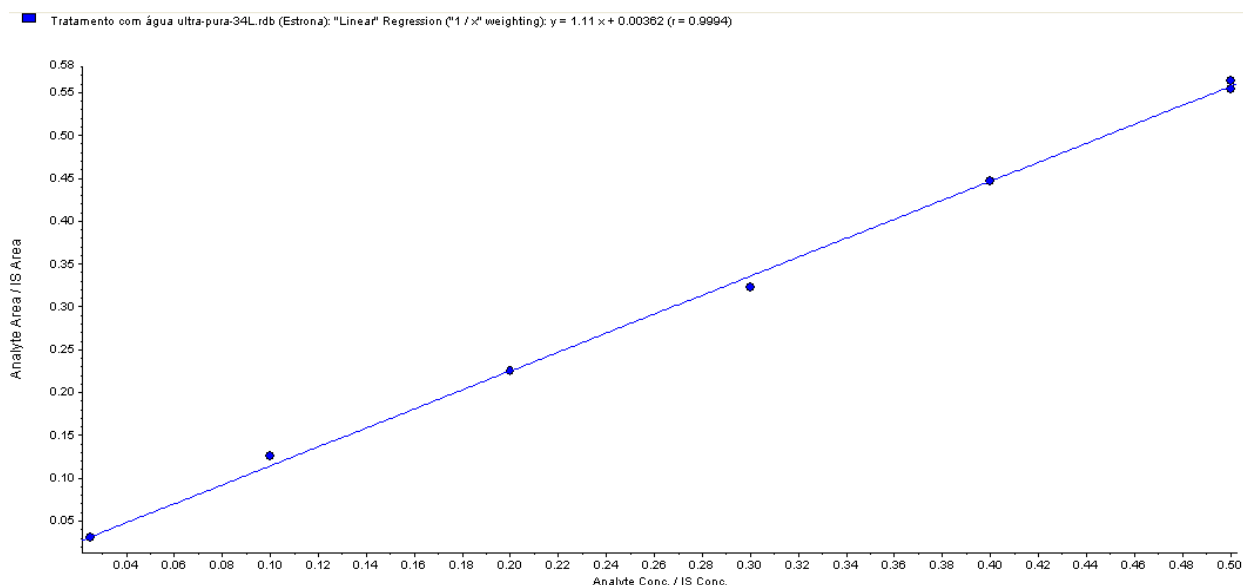


Figura A15 – Curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).

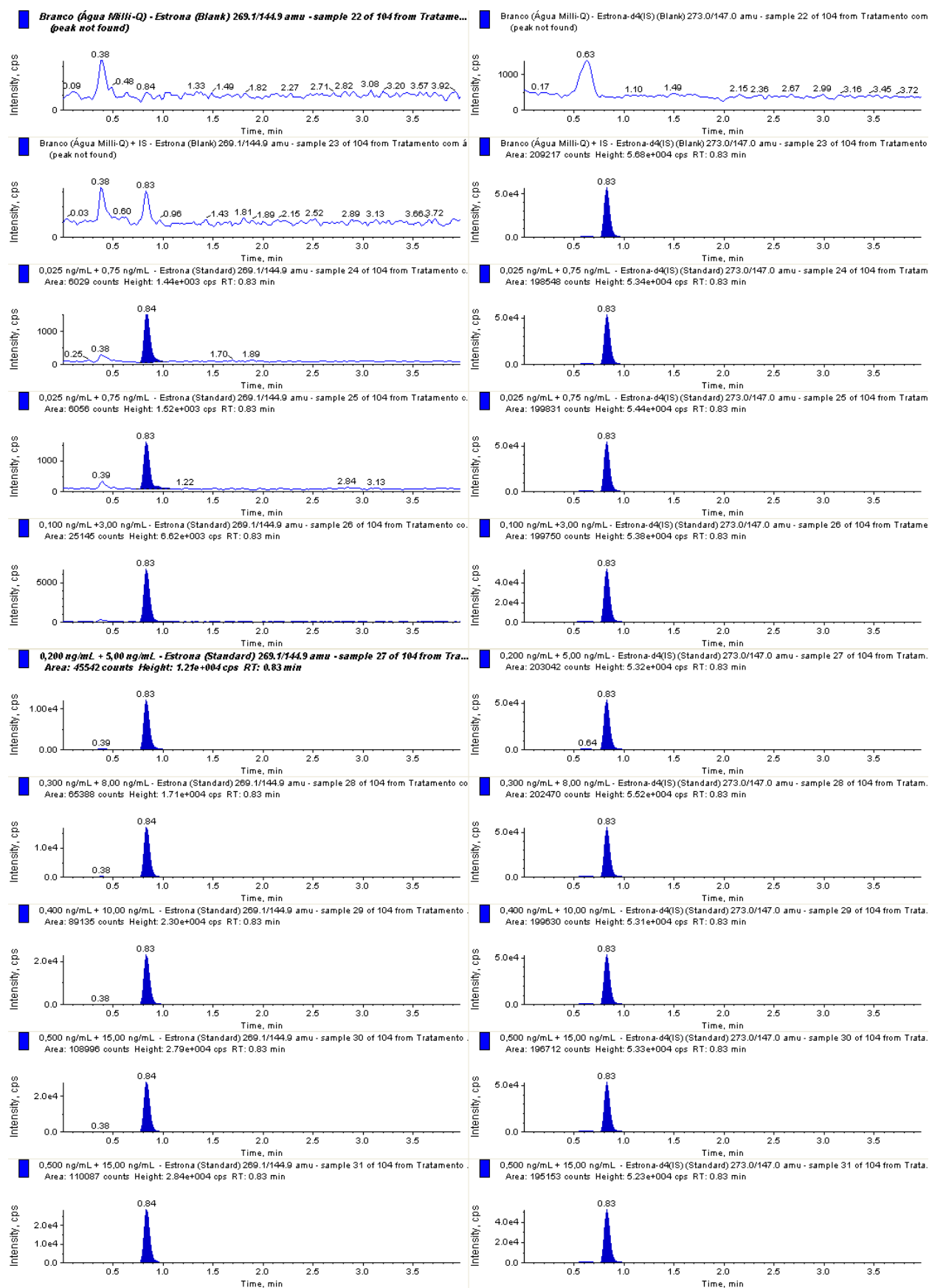


Figura A16 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).

A2.1.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en la I etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A3 – Tabla de las mediciones de estrona en agua superficial (I etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
1	Branco (Água Milli-Q)	Tratamiento com água superficial-01	Blank	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	0	0.000	0.00	0	0.00		N/A	N/A
2	Branco (Água Milli-Q) + IS	Tratamiento com água superficial-02	Blank	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	0	0.000	0.00	209217	0.83		N/A	N/A
3	0.025 ng/mL + 0.75 ng/mL	Tratamiento com água superficial-03	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	6029	0.025	0.83	198548	0.83		0.0242	-3.37
4	0.025 ng/mL + 0.75 ng/mL	Tratamiento com água superficial-04	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	6068	0.025	0.83	199931	0.83		0.0241	-3.59
5	0.100 ng/mL + 3.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-05	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	25145	0.100	0.83	199750	0.83		0.110	10.44
6	0.200 ng/mL + 5.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-06	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	45542	0.200	0.83	203042	0.83		0.199	-0.34
7	0.300 ng/mL + 8.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-07	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	63388	0.300	0.83	202470	0.83		0.288	-3.85
8	0.400 ng/mL + 10.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-08	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	89135	0.400	0.83	199630	0.83		0.400	0.01
9	0.500 ng/mL + 15.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-09	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	106986	0.500	0.83	199712	0.83		0.497	-0.56
10	0.500 ng/mL + 15.00 ng/mL	Tratamiento com água superficial-10	Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	110087	0.500	0.83	195153	0.83		0.506	1.25
11	Amostra 100% (diluída 5x)	Tratamiento com água superficial-11	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	102591	N/A	0.83	152889	0.83		0.604	N/A
12	PAC-1.1	Tratamiento com água superficial-12	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	91469	N/A	0.83	195235	0.83		0.420	N/A
13	PAC-1.2	Tratamiento com água superficial-13	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	88191	N/A	0.83	188758	0.83		0.409	N/A
14	PAC-1.3	Tratamiento com água superficial-14	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	89519	N/A	0.83	187912	0.83		0.427	N/A
15	PAC-1.4	Tratamiento com água superficial-15	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	90745	N/A	0.83	188054	0.83		0.433	N/A
16	PAC-1.5	Tratamiento com água superficial-16	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	92674	N/A	0.83	185964	0.83		0.448	N/A
17	PAC-1.6	Tratamiento com água superficial-17	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	85147	N/A	0.83	184411	0.83		0.414	N/A
18	GAC-1.1	Tratamiento com água superficial-18	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	17654	N/A	0.83	183380	0.83		0.0836	N/A
19	GAC-1.2	Tratamiento com água superficial-19	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	17712	N/A	0.83	194026	0.83		0.0792	N/A
20	GAC-1.3	Tratamiento com água superficial-20	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	53088	N/A	0.83	187868	0.83		0.252	N/A
21	GAC-1.4	Tratamiento com água superficial-21	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	6970	N/A	0.83	189904	0.83		0.0284	N/A
22	GAC-1.5	Tratamiento com água superficial-22	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	9973	N/A	0.83	188012	0.83		0.0420	N/A
23	GAC-1.6	Tratamiento com água superficial-23	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	14978	N/A	0.83	197474	0.83		0.0852	N/A
24	TC-1.1	Tratamiento com água superficial-24	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	472213	N/A	0.83	118819	0.83		3.65	N/A
25	TC-1.2	Tratamiento com água superficial-25	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	476832	N/A	0.85	121060	0.83		3.55	N/A
26	TC-1.3	Tratamiento com água superficial-26	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	466723	N/A	0.83	115855	0.83		3.64	N/A
27	TC-1.4	Tratamiento com água superficial-27	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	458983	N/A	0.85	115604	0.83		3.57	N/A
28	TC-1.5	Tratamiento com água superficial-28	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	478748	N/A	0.83	120817	0.83		3.58	N/A
29	TC-1.6	Tratamiento com água superficial-29	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	473771	N/A	0.83	118956	0.83		3.59	N/A
30	(PAC+TC)-1.1	Tratamiento com água superficial-30	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	79971	N/A	0.83	185750	0.83		0.433	N/A
31	(PAC+TC)-1.2	Tratamiento com água superficial-31	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	85592	N/A	0.83	178165	0.83		0.431	N/A
32	(PAC+TC)-1.3	Tratamiento com água superficial-32	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	7739	N/A	0.83	97412	0.83		0.0685	N/A
33	(PAC+TC)-1.4	Tratamiento com água superficial-33	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	94075	N/A	0.83	182613	0.83		0.462	N/A
34	(PAC+TC)-1.5	Tratamiento com água superficial-34	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	99587	N/A	0.83	174197	0.83		0.513	N/A
35	(PAC+TC)-1.6	Tratamiento com água superficial-35	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	91657	N/A	0.83	157192	0.83		0.523	N/A
36	(TC+GAC)-1.1	Tratamiento com água superficial-36	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	2802	N/A	0.83	192373	0.83		0.00888	N/A
37	(TC+GAC)-1.2	Tratamiento com água superficial-37	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	4161	N/A	0.83	198814	0.83		0.0158	N/A
38	(TC+GAC)-1.3	Tratamiento com água superficial-38	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	4535	N/A	0.83	194482	0.83		0.0178	N/A
39	(TC+GAC)-1.4	Tratamiento com água superficial-39	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	7139	N/A	0.83	197570	0.83		0.0294	N/A
40	(TC+GAC)-1.5	Tratamiento com água superficial-40	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	4022	N/A	0.83	201904	0.83		0.0147	N/A
41	(TC+GAC)-1.6	Tratamiento com água superficial-41	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	4733	N/A	0.83	190823	0.83		0.0191	N/A
42	(PAC+UF)-1.1	Tratamiento com água superficial-42	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	86479	N/A	0.83	188053	0.83		0.407	N/A
43	(PAC+UF)-1.2	Tratamiento com água superficial-43	Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	84225	N/A	0.83	181012	0.83		0.417	N/A

Tabla A3 – Continuación...

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio. %
44 (PAC+UF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 88649	N/A	0.83	183531	0.83		0.433	N/A
45 (PAC+UF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 87617	N/A	0.83	182374	0.83		0.431	N/A
46 (PAC+UF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 90677	N/A	0.83	183087	0.83		0.444	N/A
47 (PAC+UF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 83485	N/A	0.83	180372	0.83		0.415	N/A
48 (TC+UF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 414937	N/A	0.83	166798	0.83		2.24	N/A
49 (TC+UF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 443503	N/A	0.83	177240	0.83		2.26	N/A
50 (TC+UF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 437666	N/A	0.83	176730	0.83		2.26	N/A
51 (TC+UF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 431642	N/A	0.83	177823	0.83		2.19	N/A
52 (TC+UF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 445183	N/A	0.83	172043	0.83		2.33	N/A
53 (TC+UF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 448134	N/A	0.83	186660	0.83		2.38	N/A
54 UF-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 436099	N/A	0.83	174193	0.83		2.26	N/A
55 UF-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 426604	N/A	0.83	168613	0.83		2.28	N/A
56 UF-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 426882	N/A	0.83	174042	0.83		2.21	N/A
57 UF-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 411319	N/A	0.83	172293	0.83		2.15	N/A
58 UF-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 416543	N/A	0.83	175008	0.83		2.15	N/A
59 UF-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 426353	N/A	0.83	167851	0.83		2.29	N/A
60 (PAC+UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 82276	N/A	0.83	167705	0.83		0.427	N/A
61 (PAC+UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 83559	N/A	0.83	171838	0.83		0.429	N/A
62 (PAC+UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 85341	N/A	0.83	174060	0.83		0.430	N/A
63 (PAC+UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 106132	N/A	0.83	189878	0.83		0.481	N/A
64 (PAC+UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 85784	N/A	0.83	182855	0.83		0.521	N/A
65 (PAC+UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 85784	N/A	0.83	188016	0.83		0.409	N/A
66 (UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 424935	N/A	0.83	192315	0.83		1.99	N/A
67 (UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 385404	N/A	0.83	172859	0.83		2.01	N/A
68 (UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 406788	N/A	0.83	175199	0.83		2.09	N/A
69 (UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 386833	N/A	0.83	172376	0.83		2.08	N/A
70 (UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 393481	N/A	0.83	175065	0.83		2.03	N/A
71 (UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 400554	N/A	0.83	178672	0.83		2.02	N/A
72 (TC+UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 428422	N/A	0.83	177970	0.83		2.12	N/A
73 (TC+UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 417945	N/A	0.83	184768	0.83		2.09	N/A
74 (TC+UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 405842	N/A	0.83	178528	0.83		2.05	N/A
75 (TC+UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 406366	N/A	0.83	174873	0.83		2.09	N/A
76 (TC+UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 434890	N/A	0.83	171120	0.83		2.29	N/A
77 (TC+UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 466489	N/A	0.83	179885	0.83		2.35	N/A
78 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 463457	N/A	0.83	185946	0.83		2.24	N/A
79 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 474830	N/A	0.83	182533	0.83		2.35	N/A
80 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 458011	N/A	0.83	183188	0.83		2.25	N/A
81 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 464863	N/A	0.83	182550	0.83		2.30	N/A
82 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 465781	N/A	0.83	178631	0.83		2.35	N/A
83 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wiff	Estroña 465781	N/A	0.83					

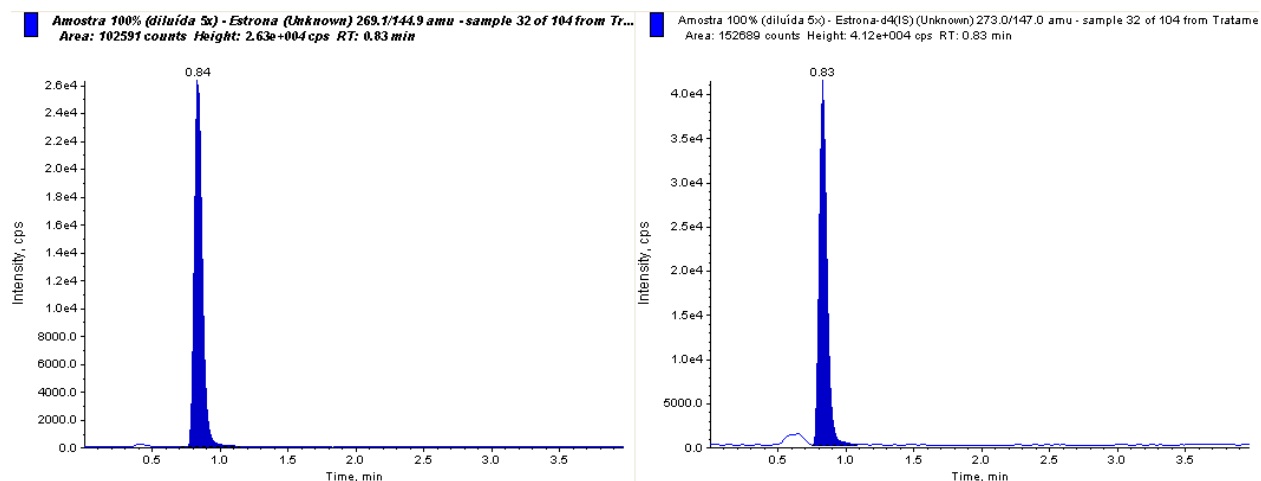


Figura A17 – Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de julio/2009).

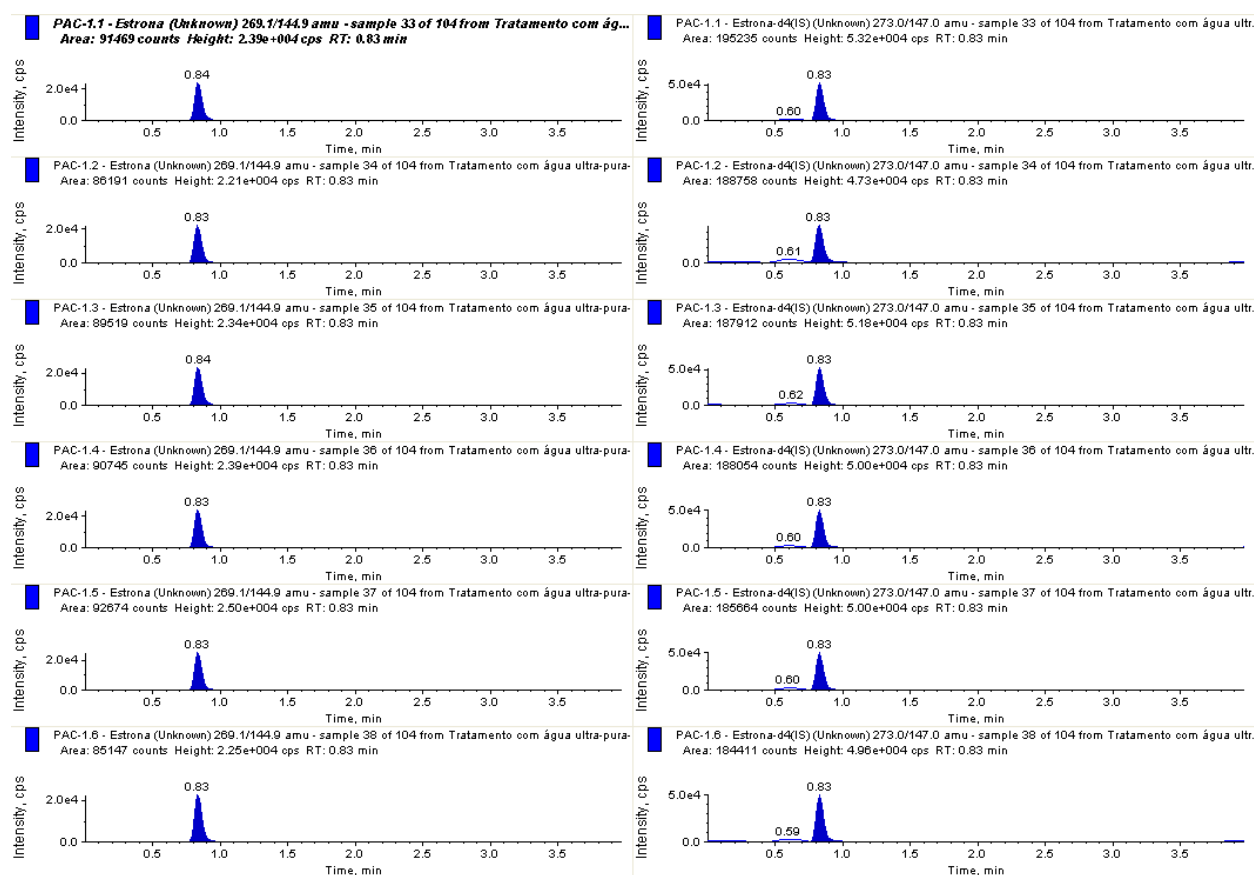


Figura A18 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el PAC (mes de julio/2009).

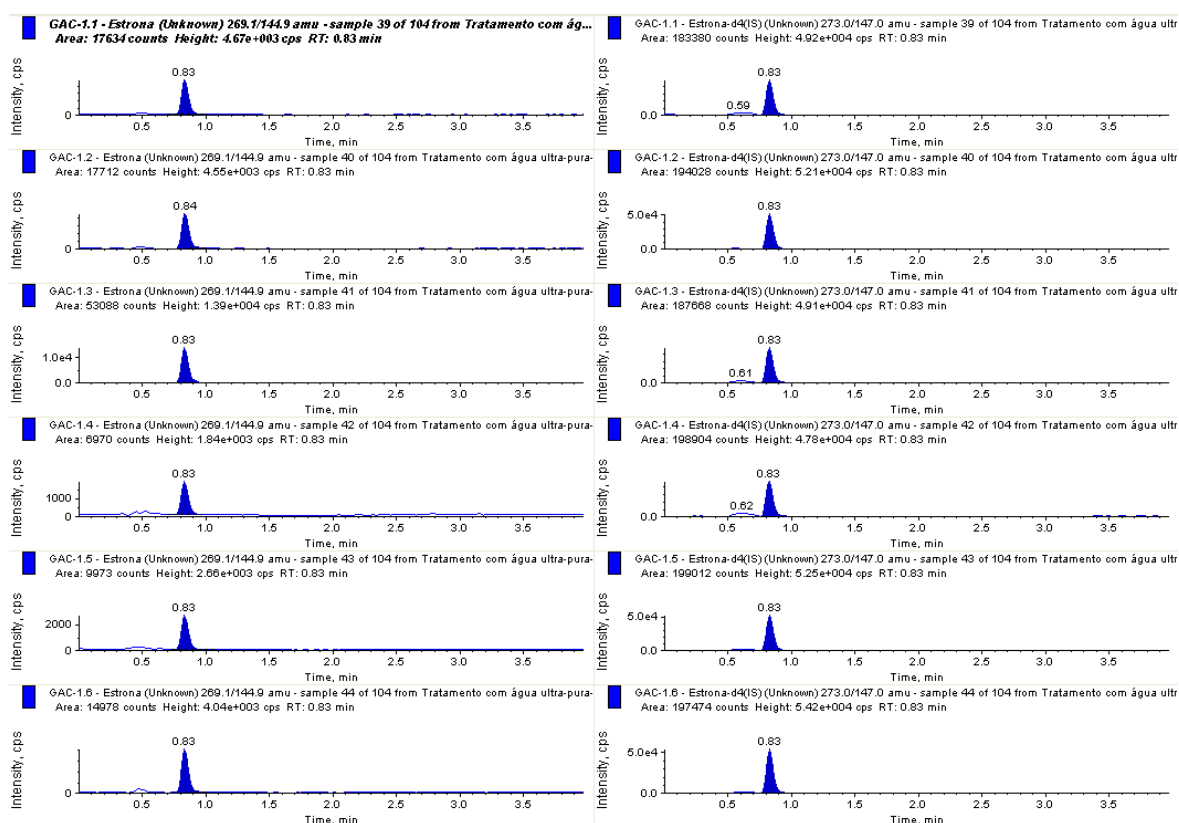


Figura A19 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el GAC (mes de julio/2009).

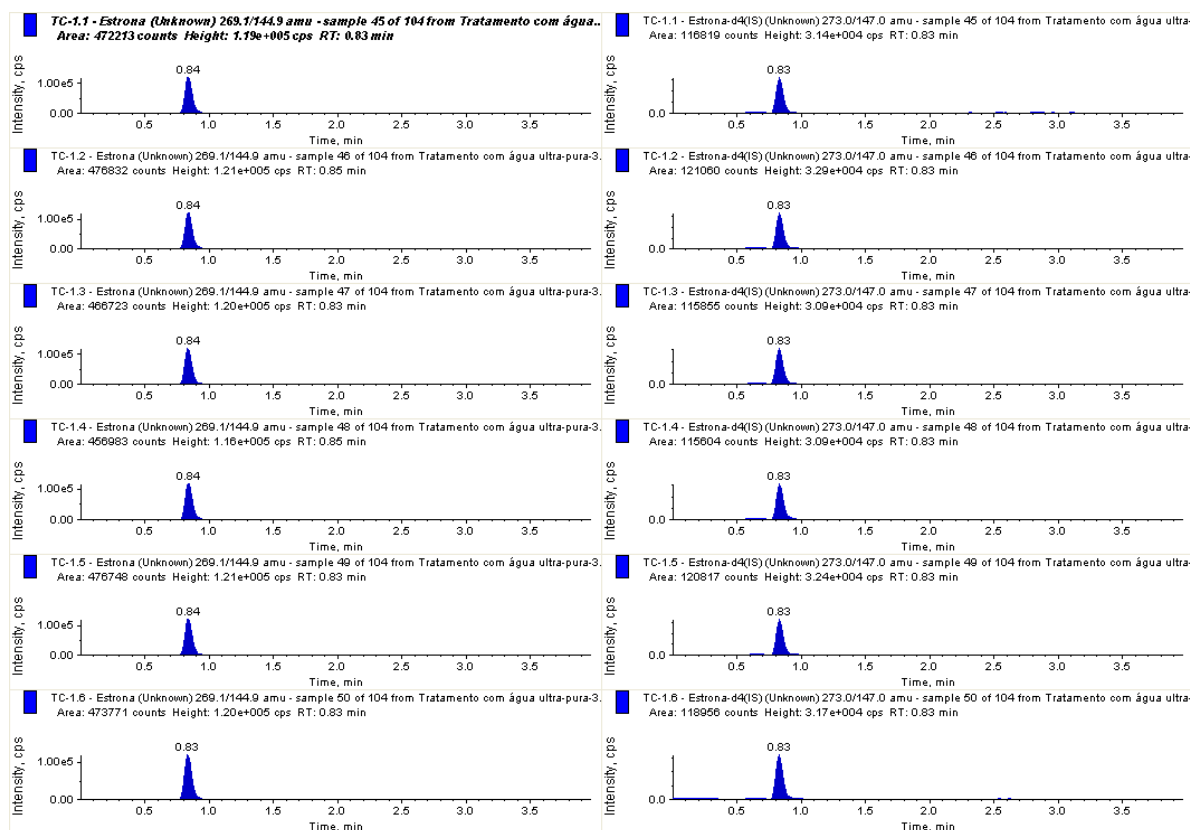


Figura A20 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (mes de julio/2009).

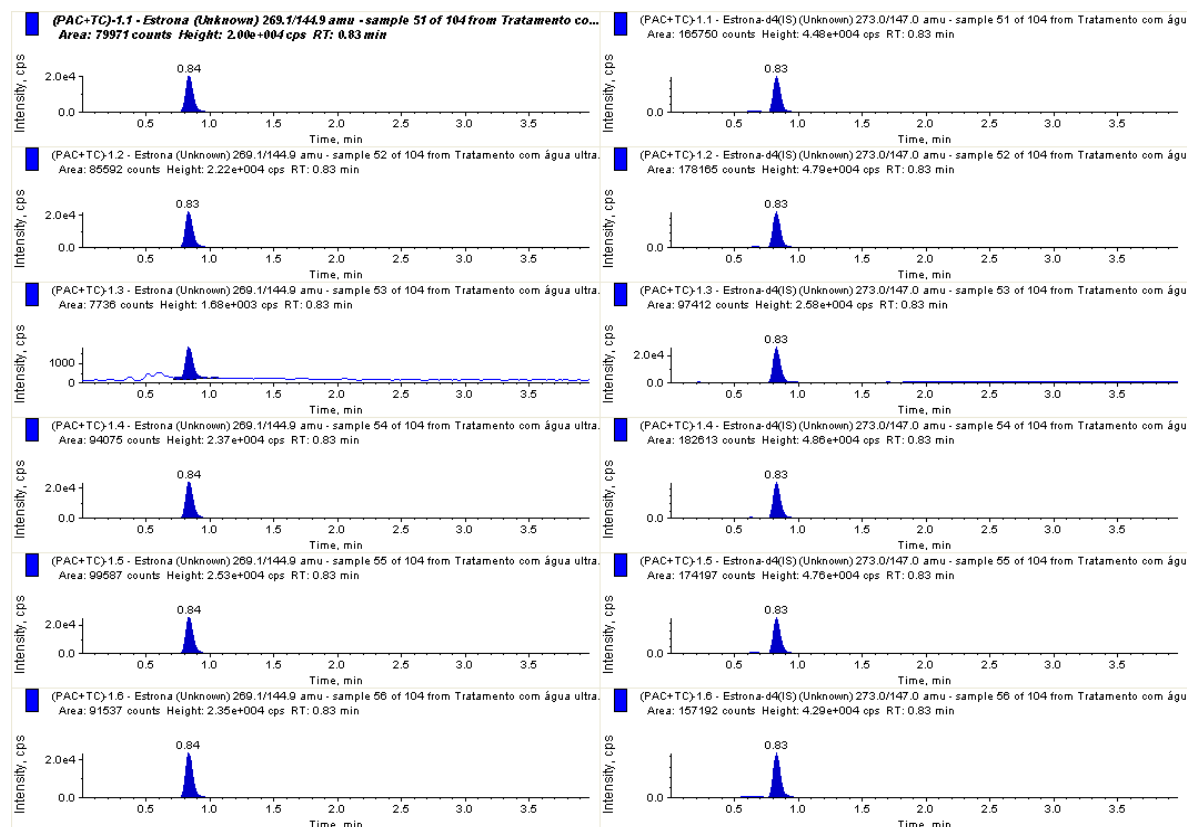


Figura A21 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la (PAC + TC) (mes de julio/2009).

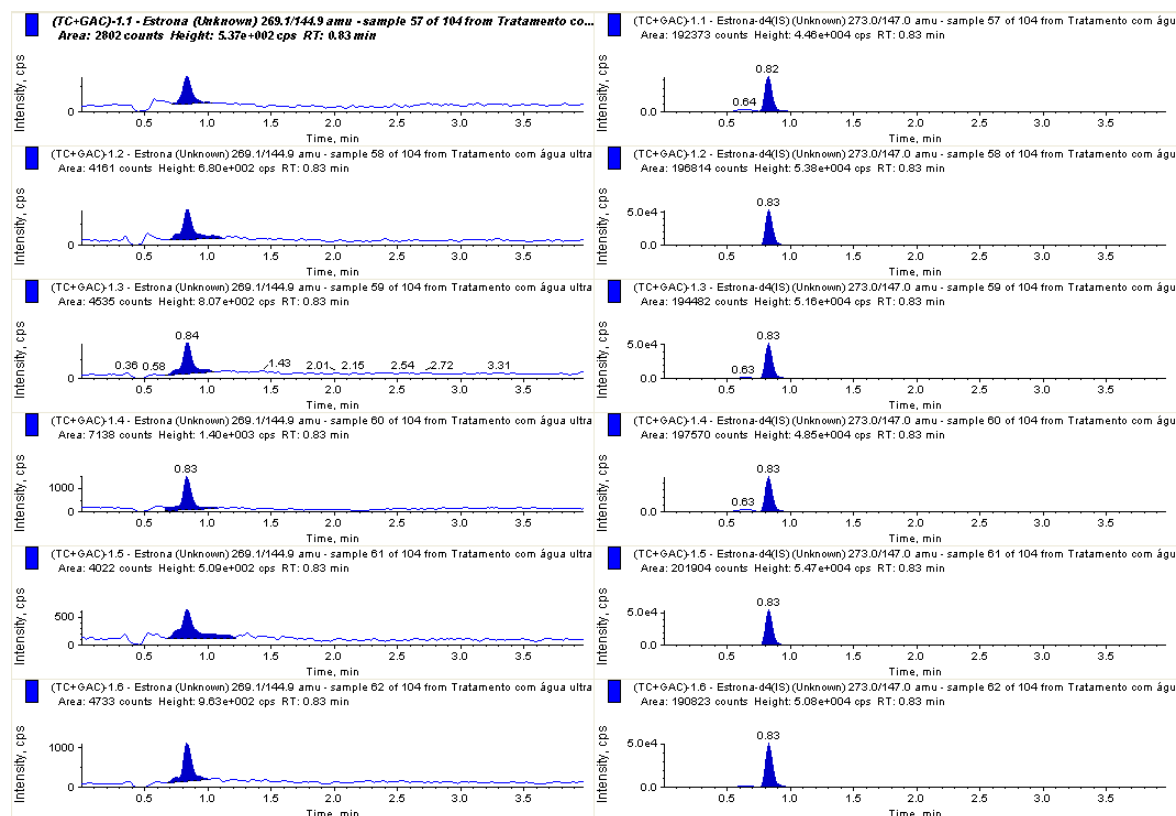


Figura A22 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + GAC) (mes de julio/2009).

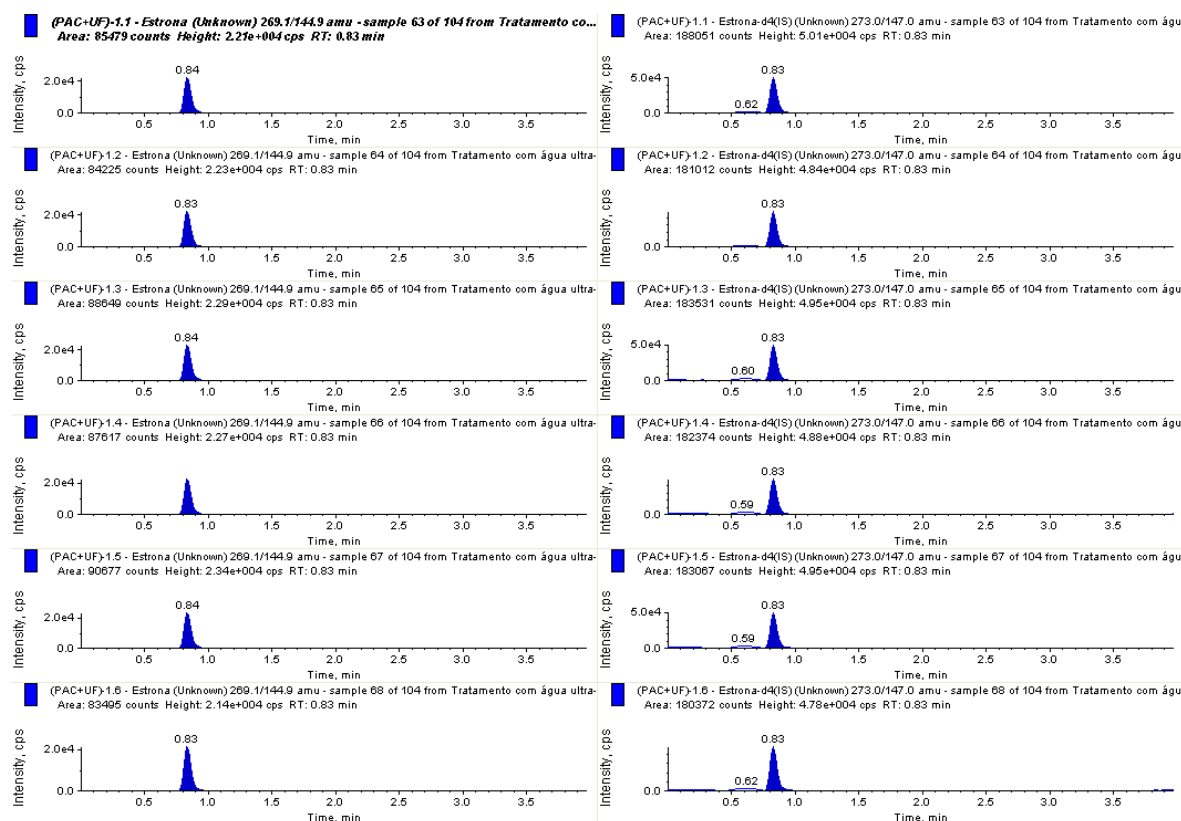


Figura A23 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF) (mes de julio/2009).

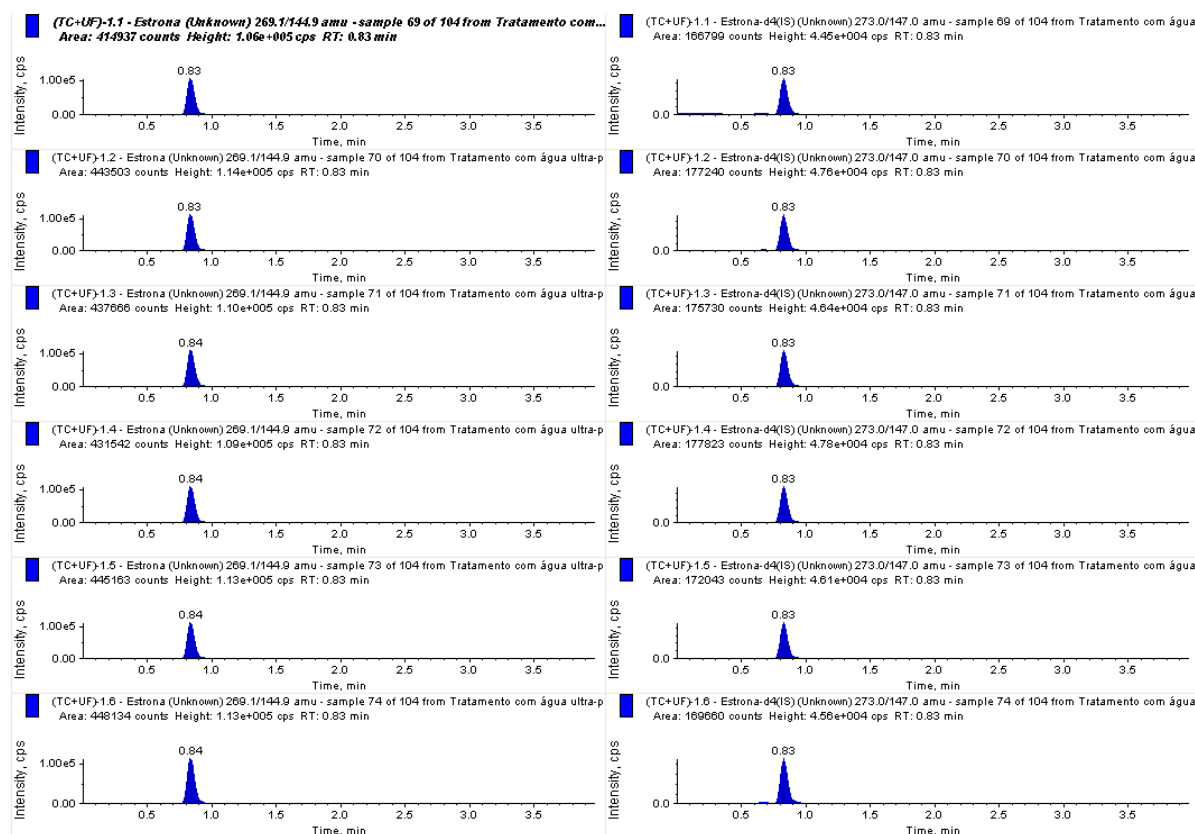


Figura A24 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF) (mes de julio/2009).

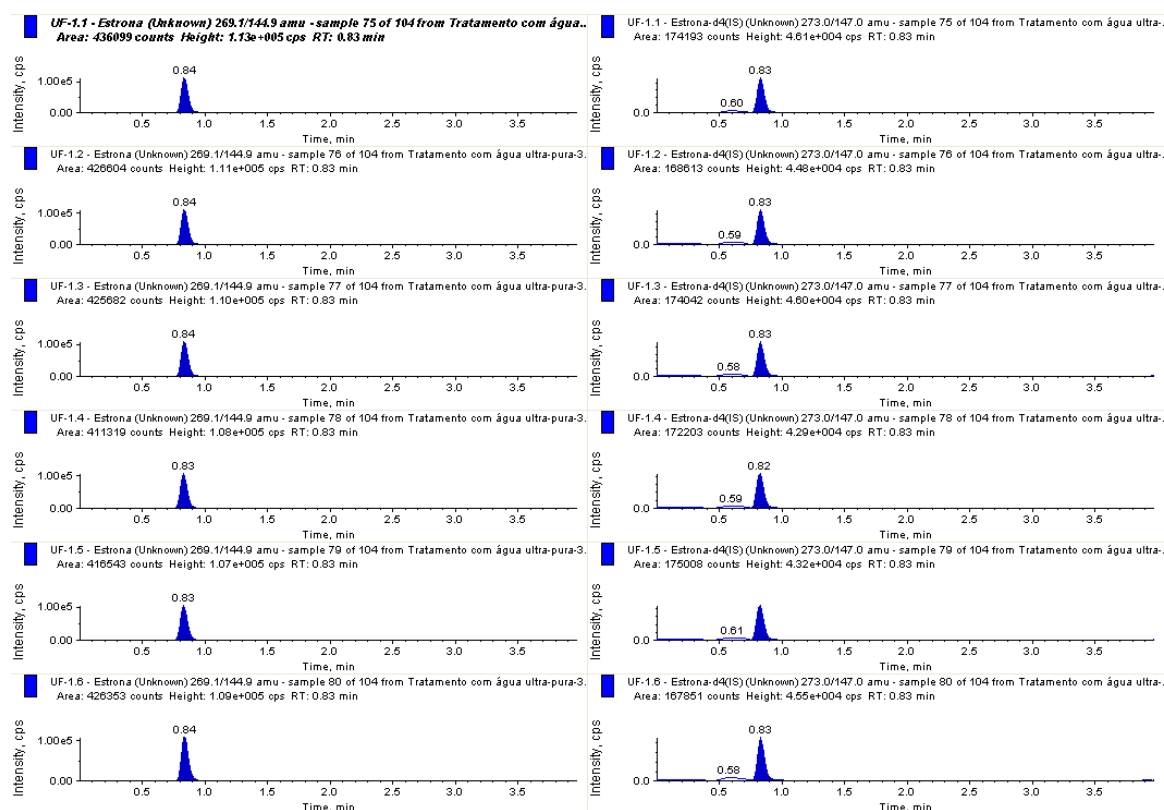


Figura A25 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la UF (mes de julio/2009).

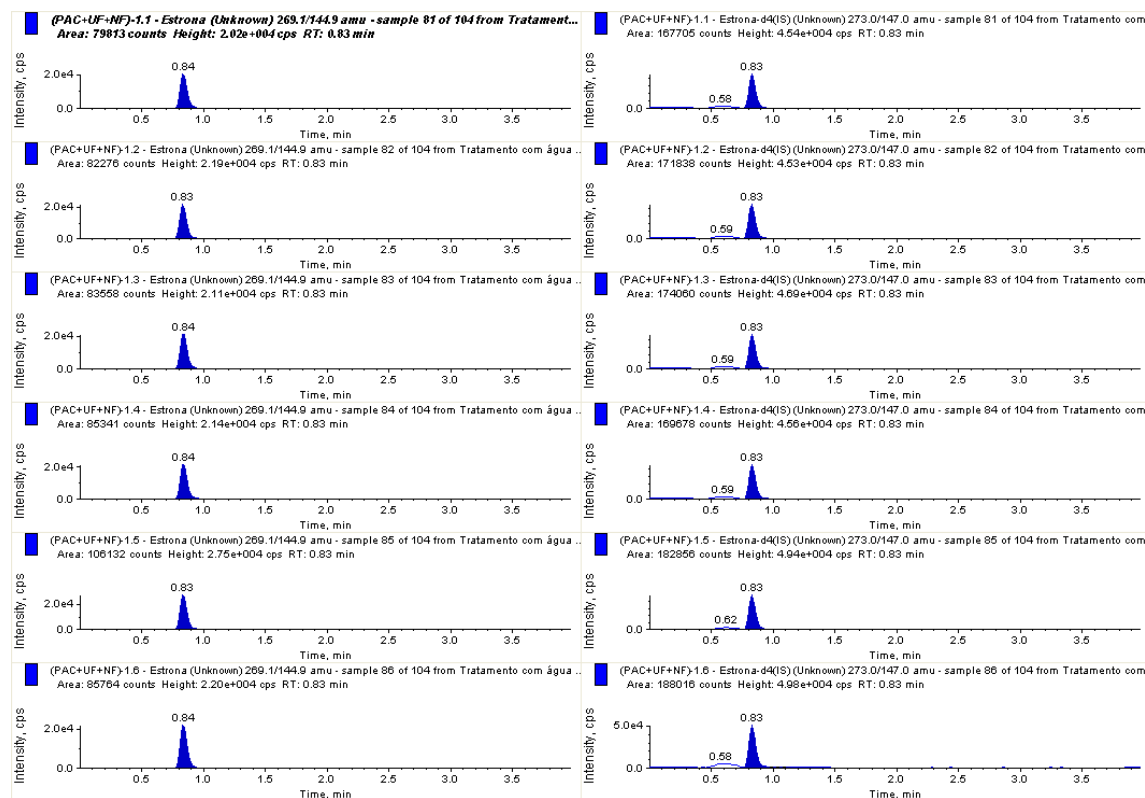


Figura A26 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de julio/2009).

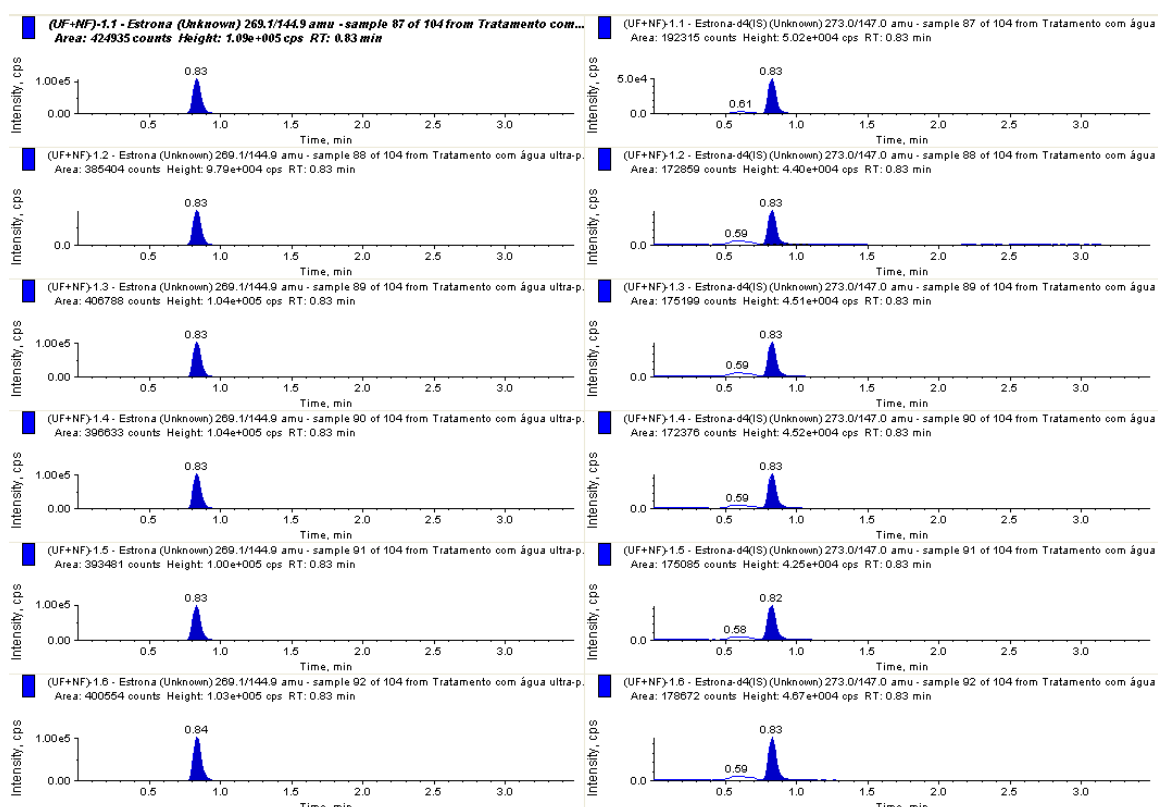


Figura A27 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF) (mes de julio/2009).

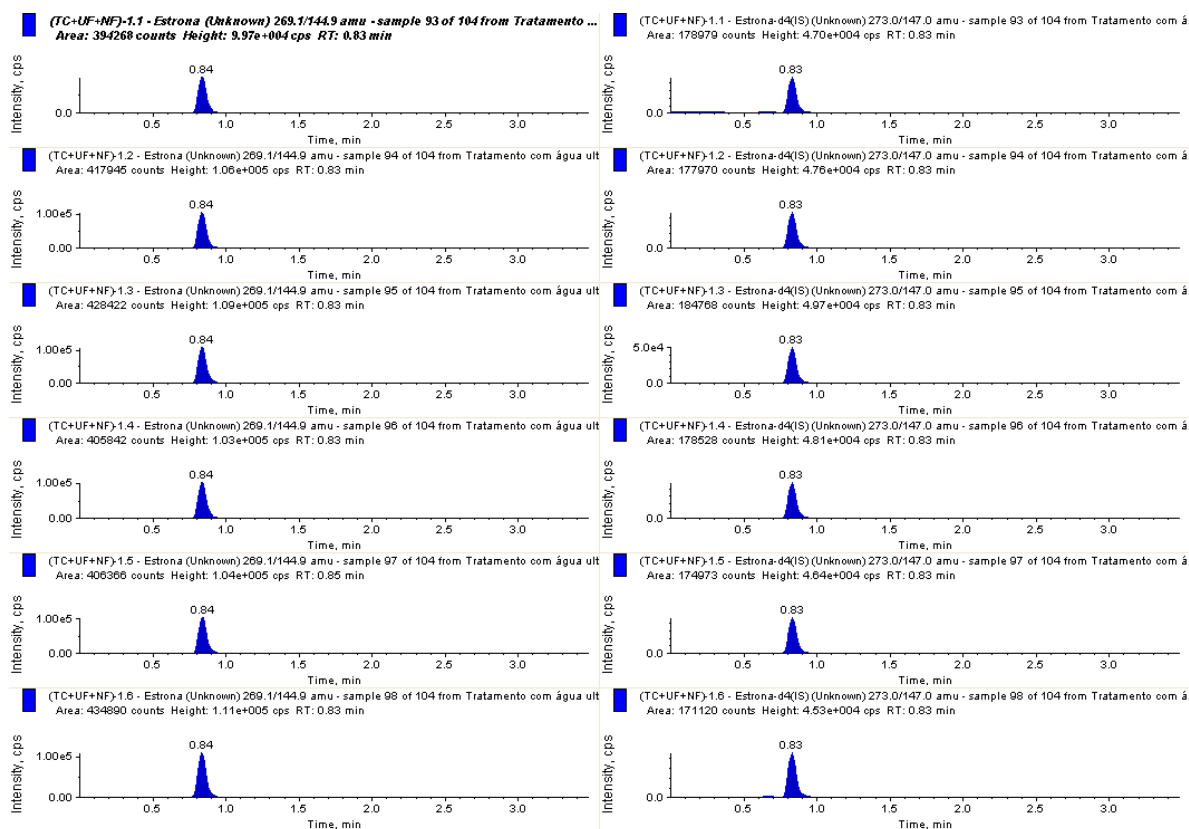


Figura A28 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF + NF) (mes de julio/2009).

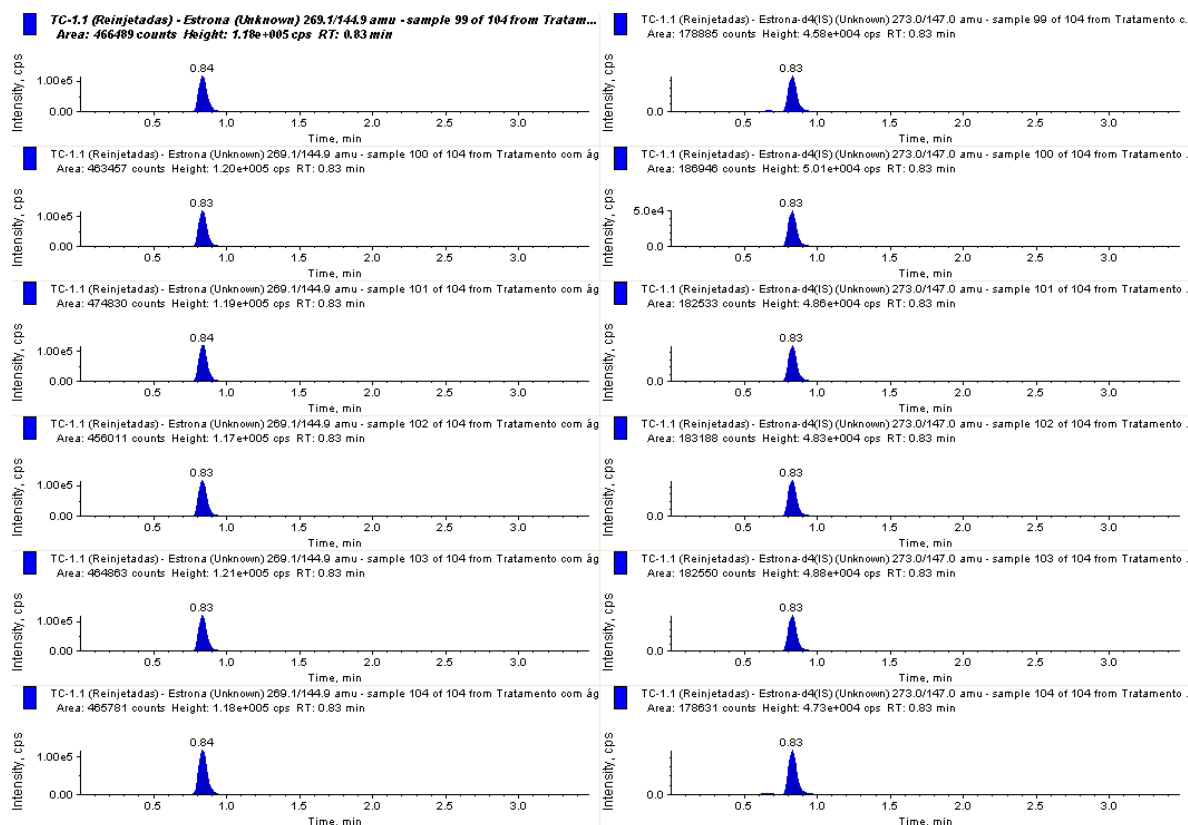


Figura A29 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (reinjetadas) (mes de julio/2009).

El próximo subtítulo presenta los anexos referentes a la cuantificación de la estrona en la II etapa de los tratamientos del agua superficial, realizados en el mes de septiembre/2009.

A2.2 – Cuantificación de la estrona en la II etapa de los tratamientos

Este Subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A30) de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A4 y los respectivos cromatogramas (Figuras A31 hasta A43) generados por HPLC/MS/MS.

A2.2.1 – Curva de calibración de la cuantificación de la estrona en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

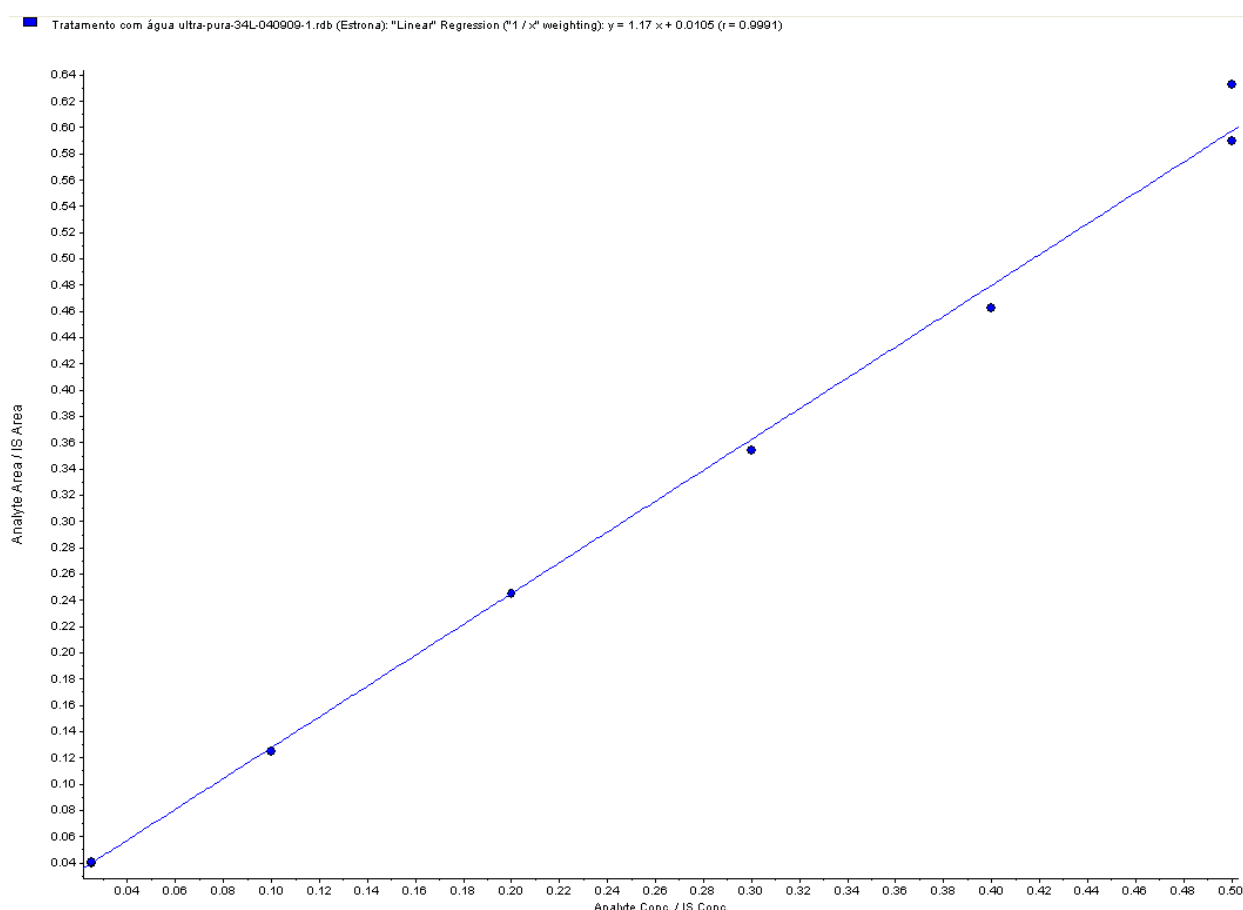


Figura A30 – Curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).

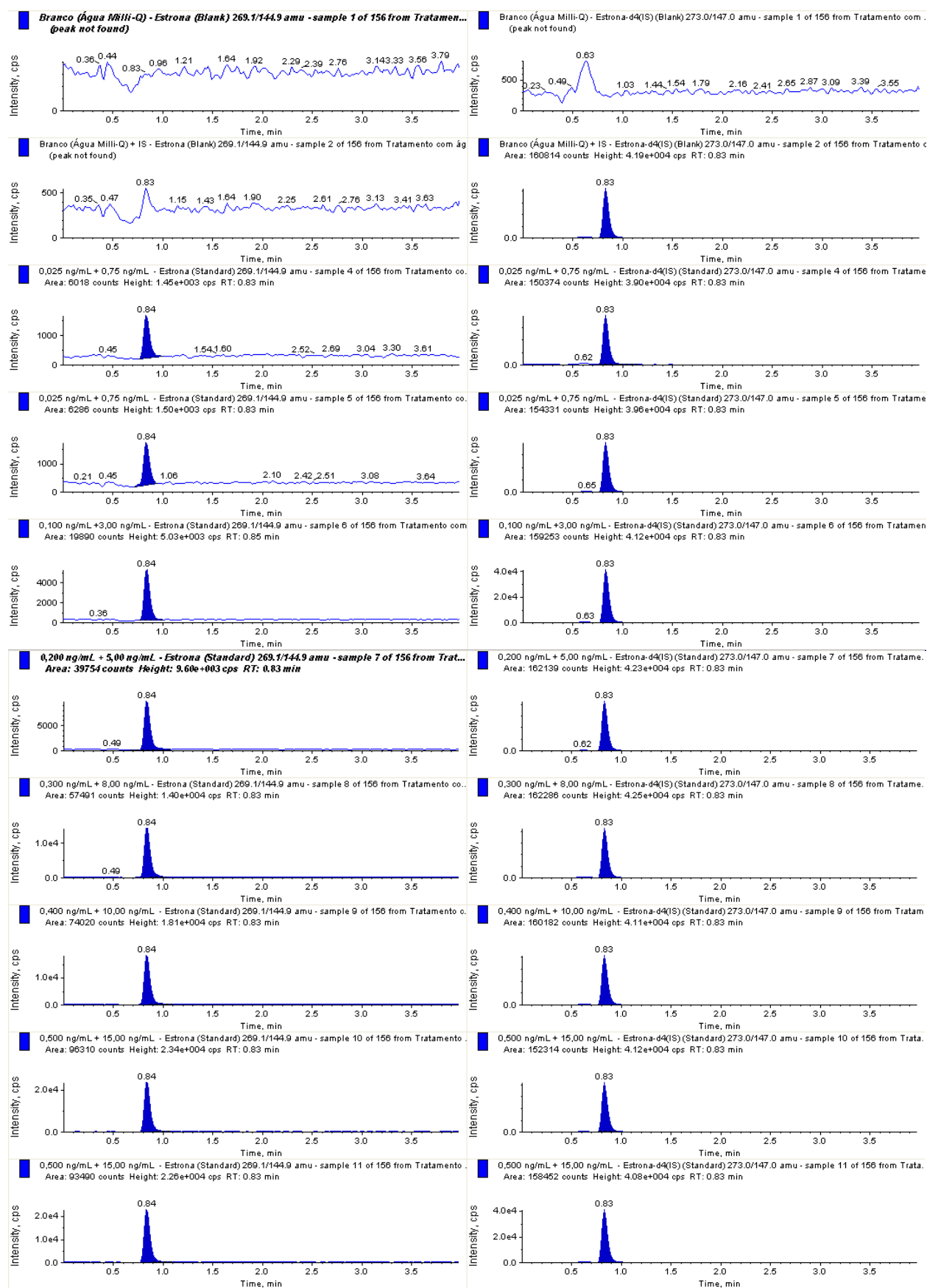


Figura A31 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).

A2.2.2 – Tabla de la cuantificación de la estrona en la II etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A4 – Tabla de las mediciones de estrona en agua superficial (II etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.

	Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
1	Branco (Água Milli-Q)	Tratamiento con agua superficial-01	Blank	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 0	0.000	0.000	0.00	700	0.86		N/A	N/A
2	Branco (Água Milli-Q) + IS	Tratamiento con agua superficial-0	Blank	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 0	0.000	0.000	0.00	157578	0.83		N/A	N/A
3	0.025 ng/mL + 0.75 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 5919	0.025	0.025	0.83	149231	0.83		0.0236	-5.47
4	0.025 ng/mL + 0.75 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 6426	0.025	0.025	0.83	150319	0.83		0.0261	4.58
5	0.100 ng/mL + 3.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 21245	0.100	0.100	0.85	156013	0.83		0.102	2.19
6	0.200 ng/mL + 5.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 36885	0.200	0.200	0.83	157143	0.83		0.197	-1.55
7	0.300 ng/mL + 8.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 58702	0.300	0.300	0.85	151022	0.83		0.308	2.57
8	0.400 ng/mL + 10.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 75958	0.400	0.400	0.83	159170	0.83		0.390	-5.06
9	0.500 ng/mL + 15.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-0	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 93980	0.500	0.500	0.85	146866	0.83		0.512	2.44
10	0.500 ng/mL + 15.00 ng/mL	Tratamiento con agua superficial-1	Standard	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 98993	0.500	0.500	0.83	157952	0.83		0.501	0.29
11	AGUA BRUTA	Tratamiento con agua superficial-7	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 0		N/A	0.00	150828	0.83		No Peak	N/A
12	Anestria 100% (diluida 5x)	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 83146		N/A	0.83	157368	0.83		0.421	N/A
13	PAC-2.1	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 76489		N/A	0.85	142264	0.83		0.429	N/A
14	PAC-2.2	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 64457		N/A	0.85	144825	0.83		0.354	N/A
15	PAC-2.3	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 66646		N/A	0.83	148068	0.83		0.358	N/A
16	PAC-2.4	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 64563		N/A	0.85	147194	0.83		0.348	N/A
17	PAC-2.5	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 66249		N/A	0.83	148942	0.83		0.353	N/A
18	PAC-2.6	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 63223		N/A	0.85	148260	0.83		0.341	N/A
19	GAC-2.1	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 92611		N/A	0.83	150008	0.83		0.0413	N/A
20	GAC-2.2	Tratamiento con agua superficial-1	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 10415		N/A	0.83	149804	0.83		0.0479	N/A
21	GAC-2.3	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 7880		N/A	0.85	148841	0.83		0.0344	N/A
22	GAC-2.4	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 3877		N/A	0.85	151040	0.83		0.0112	N/A
23	GAC-2.5	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 7729		N/A	0.85	146323	0.83		0.0335	N/A
24	GAC-2.6	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 4920		N/A	0.85	153252	0.83		0.0175	N/A
25	TC-2.1	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 380345		N/A	0.83	140617	0.83		2.19	N/A
26	TC-2.2	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 344867		N/A	0.85	138648	0.83		2.01	N/A
27	TC-2.3	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 343098		N/A	0.85	137311	0.83		2.03	N/A
28	TC-2.4	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 384699		N/A	0.83	143663	0.83		2.06	N/A
29	TC-2.5	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 387053		N/A	0.85	138209	0.83		2.15	N/A
30	TC-2.6	Tratamiento con agua superficial-2	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 341463		N/A	0.83	143779	0.83		1.92	N/A
31	(PAC+TC)-2.1	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 79469		N/A	0.85	114494	0.83		0.556	N/A
32	(PAC+TC)-2.2	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 82422		N/A	0.85	115970	0.83		0.570	N/A
33	(PAC+TC)-2.3	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 83630		N/A	0.83	114220	0.83		0.587	N/A
34	(PAC+TC)-2.4	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 82299		N/A	0.83	115909	0.83		0.569	N/A
35	(PAC+TC)-2.5	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 85508		N/A	0.85	115642	0.83		0.583	N/A
36	(PAC+TC)-2.6	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 82986		N/A	0.85	111859	0.83		0.595	N/A
37	(TC+GAC)-2.1	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 20199		N/A	0.85	150283	0.83		0.101	N/A
38	(TC+GAC)-2.2	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 23739		N/A	0.83	152118	0.83		0.118	N/A
39	(TC+GAC)-2.3	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 5900		N/A	0.85	149911	0.83		0.0234	N/A
40	(TC+GAC)-2.4	Tratamiento con agua superficial-3	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 7006		N/A	0.83	147457	0.83		0.0300	N/A
41	(TC+GAC)-2.5	Tratamiento con agua superficial-4	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 4486		N/A	0.83	150198	0.83		0.0157	N/A
42	(TC+GAC)-2.6	Tratamiento con agua superficial-4	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 4017		N/A	0.83	152570	0.83		0.0128	N/A
43	(PAC+UF)-2.1	Tratamiento con agua superficial-4	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 67237		N/A	0.83	119548	0.83		0.449	N/A
44	(PAC+UF)-2.2	Tratamiento con agua superficial-4	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 53910		N/A	0.85	117493	0.83		0.365	N/A
45	(PAC+UF)-2.3	Tratamiento con agua superficial-4	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-040909-	Estrona 62268		N/A	0.85	117534	0.83		0.423	N/A

Tabla A4 – Continuación...

	Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
46	(PAC+UF+NF)-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 57624	116406	N/A	0.83	116406	0.83		0.394	N/A
47	(PAC+UF)-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 63003	121812	N/A	0.85	121812	0.83		0.412	N/A
48	(PAC+UF)-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 59650	120521	N/A	0.83	120521	0.83		0.394	N/A
49	(TC+UF)-2.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 289319	116461	N/A	0.85	116461	0.83		2.01	N/A
50	(TC+UF)-2.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 296739	119233	N/A	0.85	119233	0.83		2.02	N/A
51	(TC+UF)-2.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 290776	111939	N/A	0.85	111939	0.83		2.03	N/A
52	(TC+UF)-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 292681	117406	N/A	0.85	117406	0.83		2.02	N/A
53	(TC+UF)-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 293399	118987	N/A	0.85	118987	0.83		2.00	N/A
54	(TC+UF)-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 298541	119464	N/A	0.83	119464	0.83		2.03	N/A
55	UF-2.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 353229	136992	N/A	0.85	136992	0.83		2.09	N/A
56	UF-2.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 358597	136949	N/A	0.83	136949	0.83		2.12	N/A
57	UF-2.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 359220	137703	N/A	0.85	137703	0.83		2.11	N/A
58	UF-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 369006	138259	N/A	0.85	138259	0.83		2.16	N/A
59	UF-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 362844	137500	N/A	0.85	137500	0.83		2.14	N/A
60	UF-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 361566	139307	N/A	0.83	139307	0.83		2.10	N/A
61	(PAC+UF+NF)-2.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 57971	107996	N/A	0.85	107996	0.83		0.428	N/A
62	(PAC+UF+NF)-2.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 57522	103324	N/A	0.83	103324	0.83		0.444	N/A
63	(PAC+UF+NF)-2.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 57322	108898	N/A	0.85	108898	0.83		0.420	N/A
64	(PAC+UF+NF)-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 54087	102195	N/A	0.85	102195	0.83		0.422	N/A
65	(PAC+UF+NF)-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 57746	110370	N/A	0.85	110370	0.83		0.417	N/A
66	(PAC+UF+NF)-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 54142	106503	N/A	0.85	106503	0.83		0.405	N/A
67	(UF+NF)-2.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 298511	126283	N/A	0.85	126283	0.83		1.92	N/A
68	(UF+NF)-2.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 295878	119390	N/A	0.85	119390	0.83		2.01	N/A
69	(UF+NF)-2.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 328257	128301	N/A	0.85	128301	0.83		2.07	N/A
70	(UF+NF)-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 294017	115389	N/A	0.85	115389	0.83		2.07	N/A
71	(UF+NF)-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 262102	117230	N/A	0.85	117230	0.83		1.95	N/A
72	(UF+NF)-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 294413	119912	N/A	0.85	119912	0.83		1.99	N/A
73	(TC+UF+NF)-2.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 287287	110652	N/A	0.85	110652	0.83		2.10	N/A
74	(TC+UF+NF)-2.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 288222	114094	N/A	0.85	114094	0.83		2.05	N/A
75	(TC+UF+NF)-2.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 310682	124129	N/A	0.85	124129	0.83		2.03	N/A
76	(TC+UF+NF)-2.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 301492	123620	N/A	0.85	123620	0.83		1.98	N/A
77	(TC+UF+NF)-2.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 286413	111416	N/A	0.85	111416	0.83		2.08	N/A
78	(TC+UF+NF)-2.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L-040909-	Estroña 312222	127065	N/A	0.85	127065	0.83		1.99	N/A

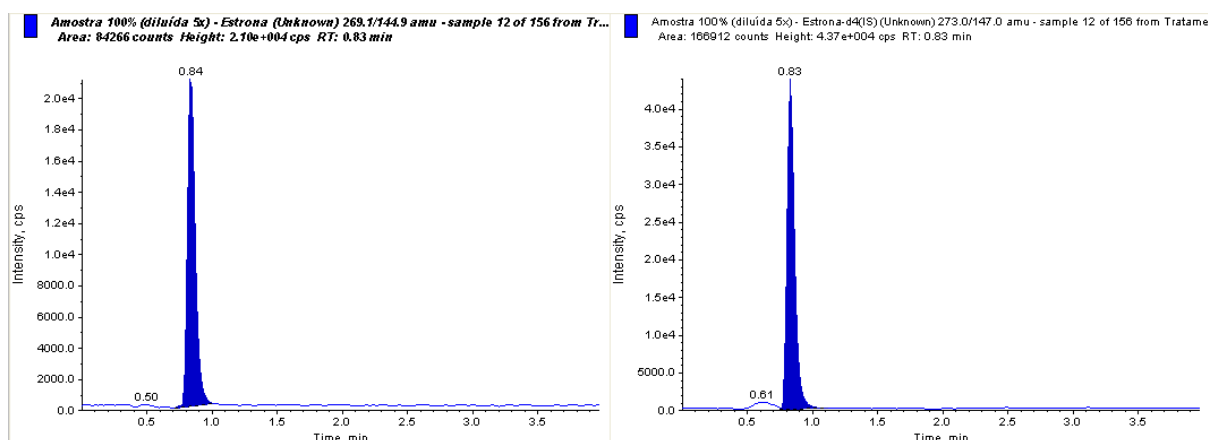


Figura A32 – Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona (mes de septiembre/2009).

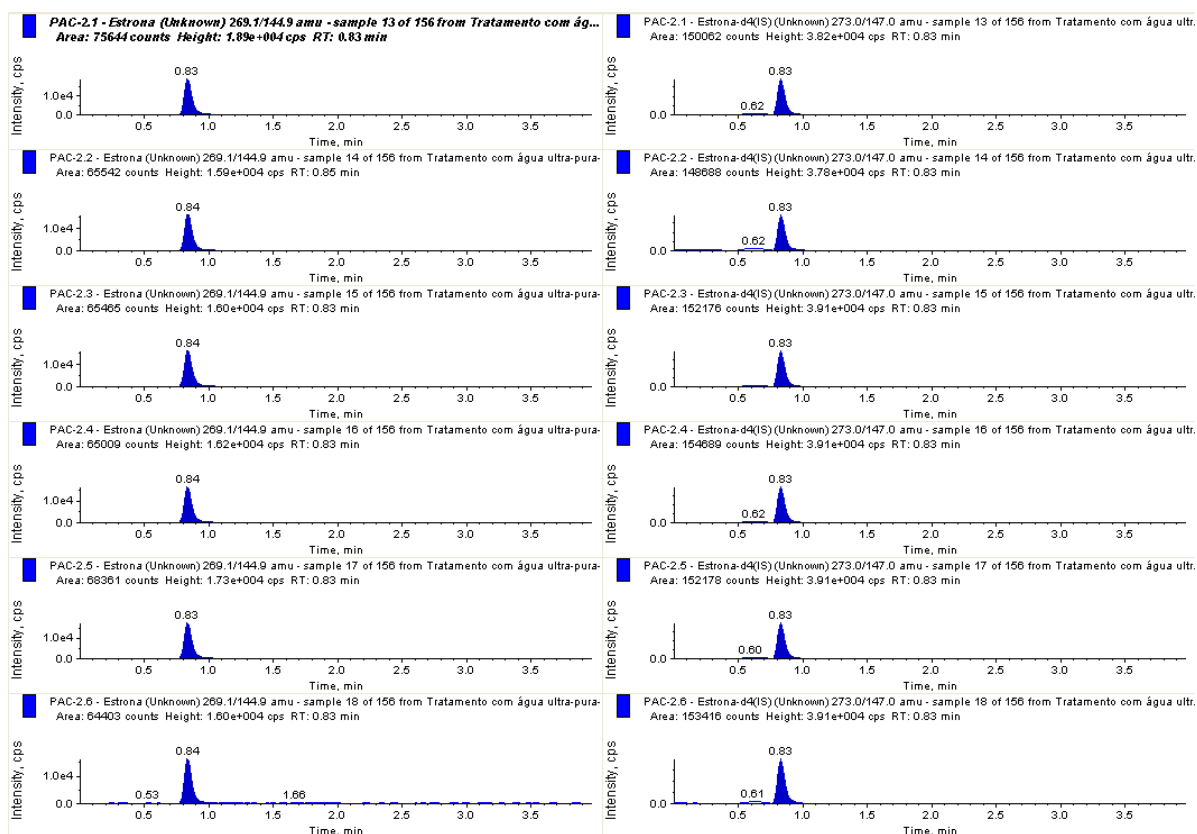


Figura A33 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el PAC (mes de septiembre/2009).

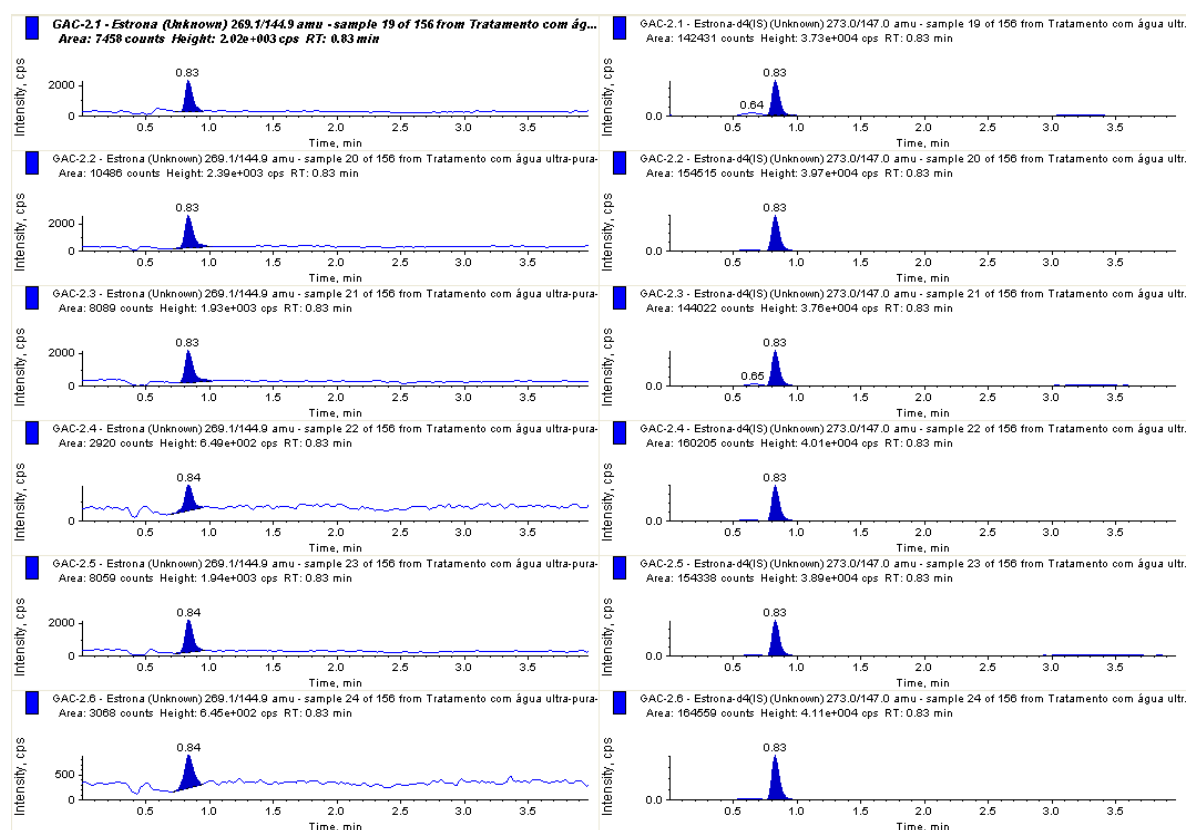


Figura A34 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el GAC (mes de septiembre/2009).

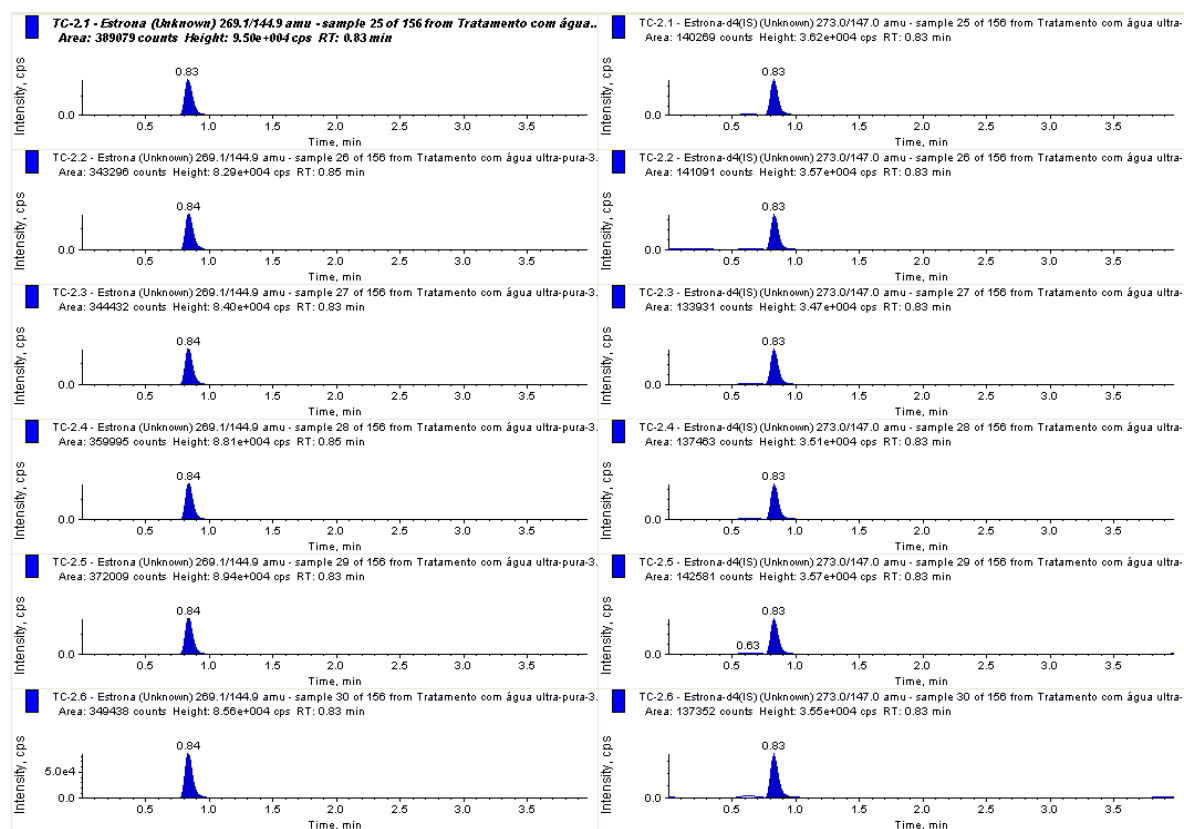


Figura A35 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el TC (mes de septiembre/2009).

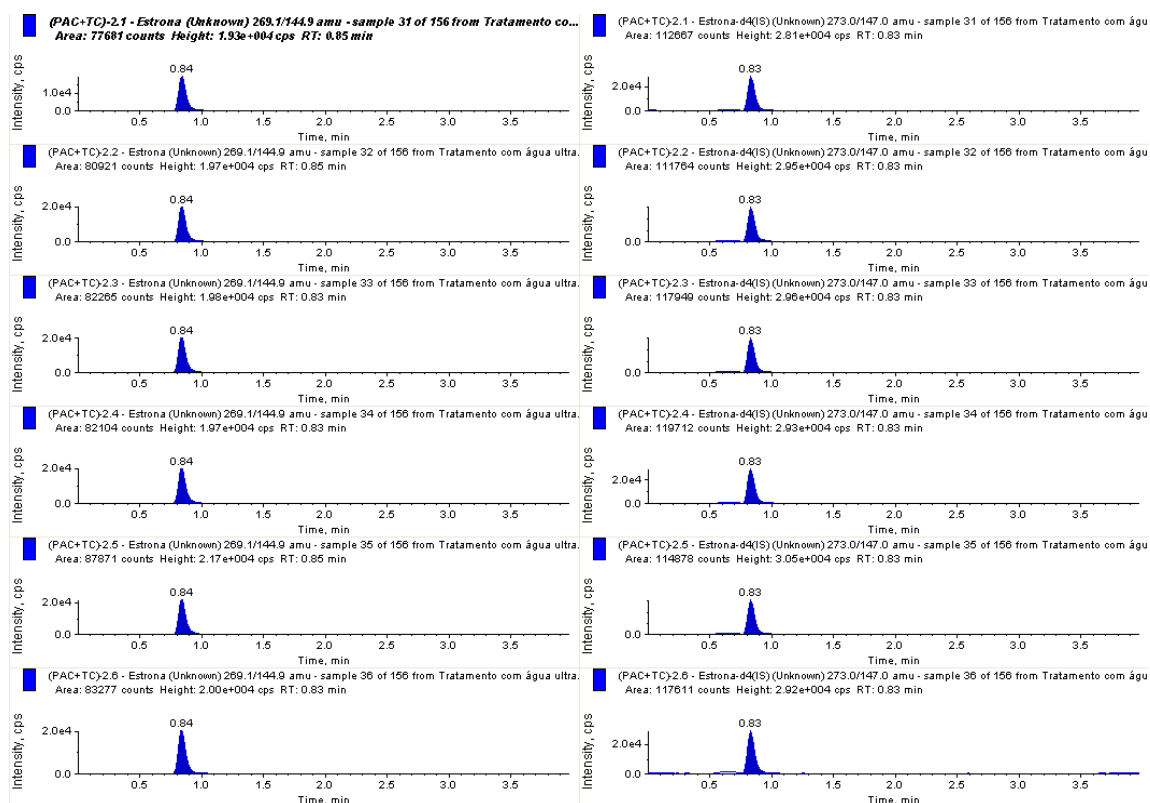


Figura A36 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + TC) (mes de septiembre/2009).

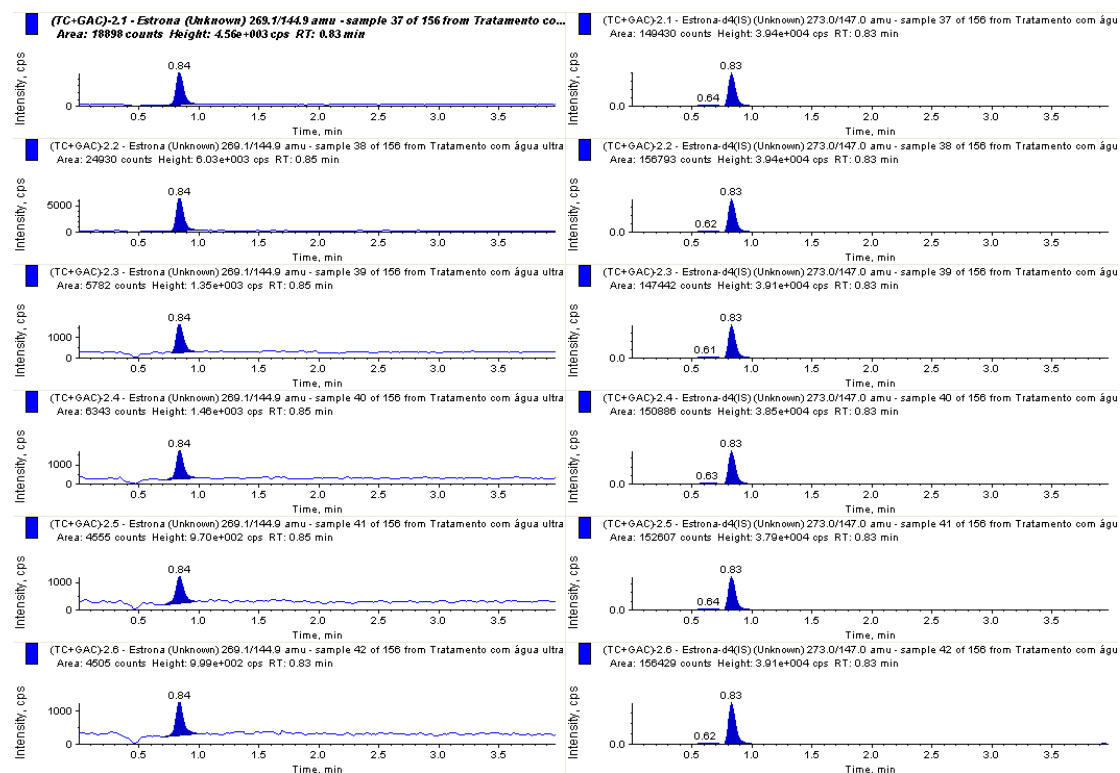


Figura A37 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + GAC) (mes de septiembre/2009).

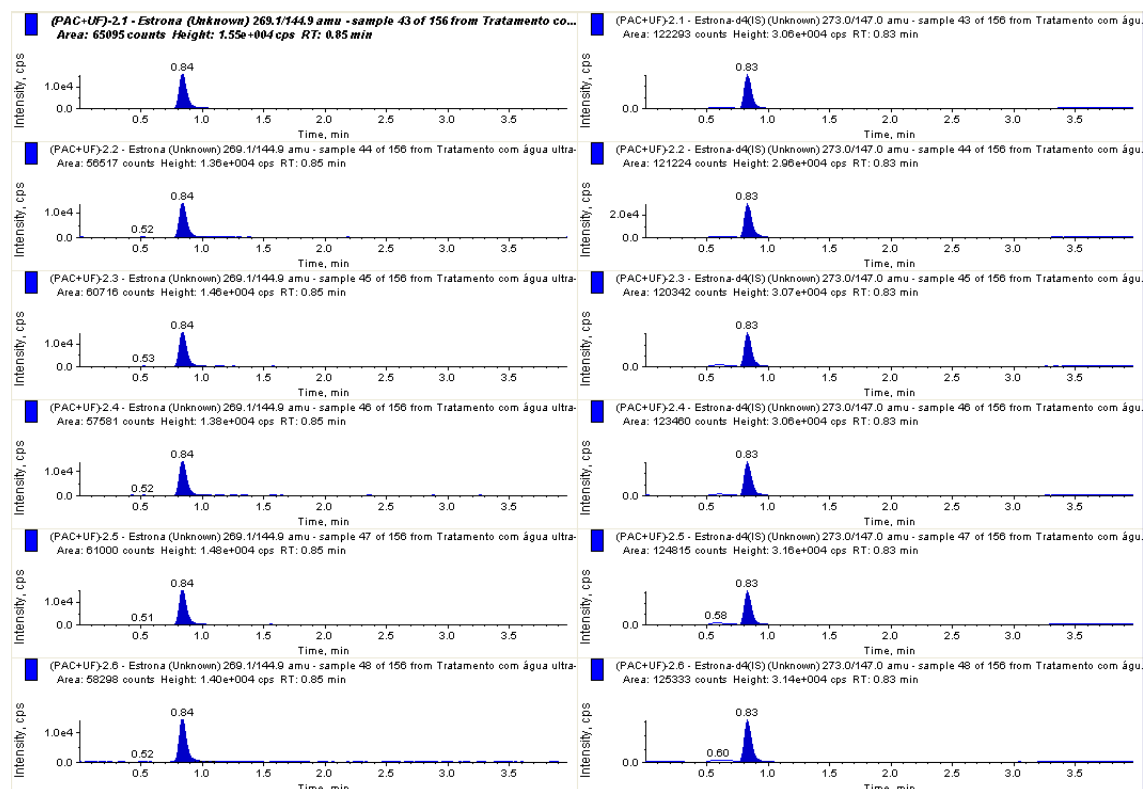


Figura A38 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF) (mes de septiembre/2009).

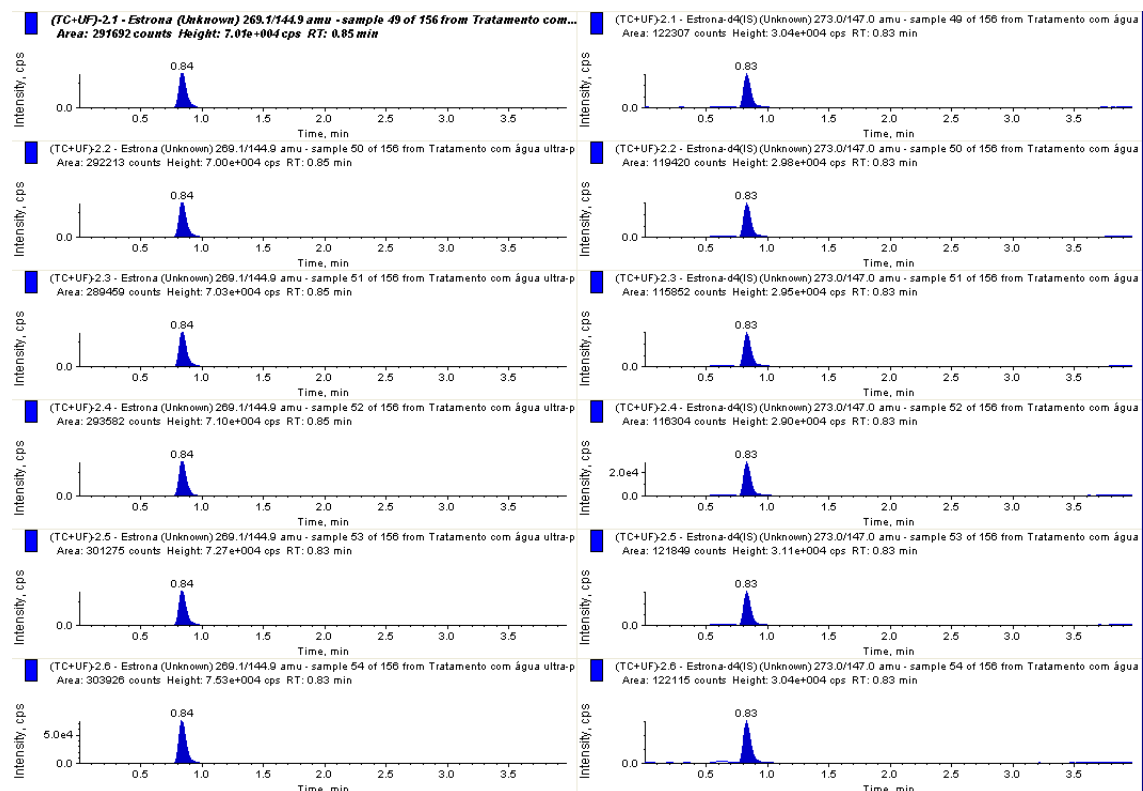


Figura A39 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF) (mes de septiembre/2009).

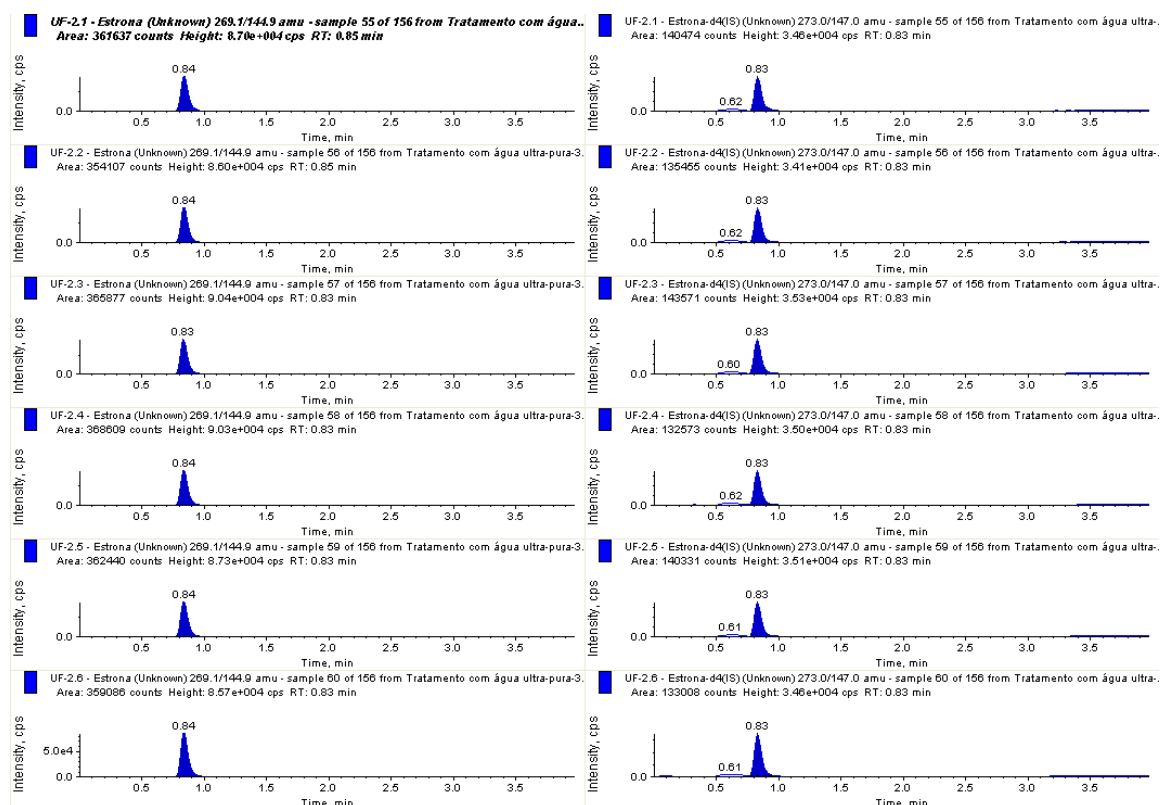


Figura A40 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la UF (mes de septiembre/2009).

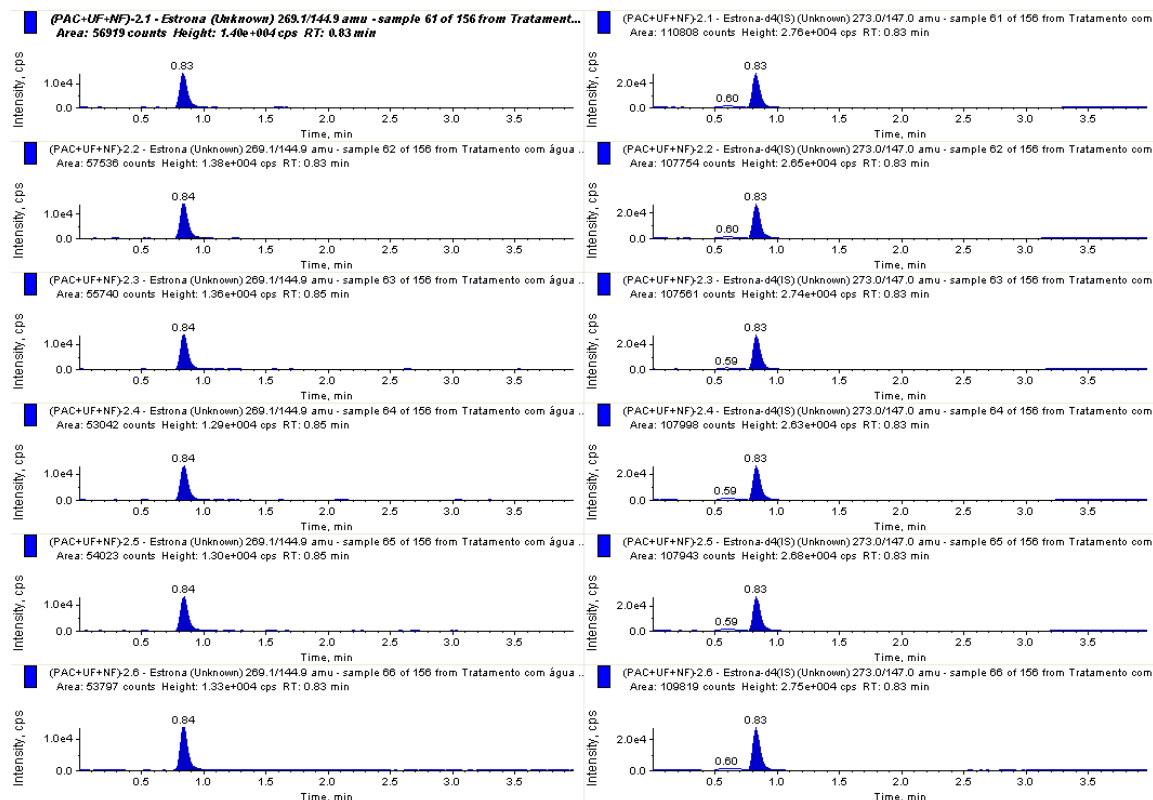


Figura A41 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).

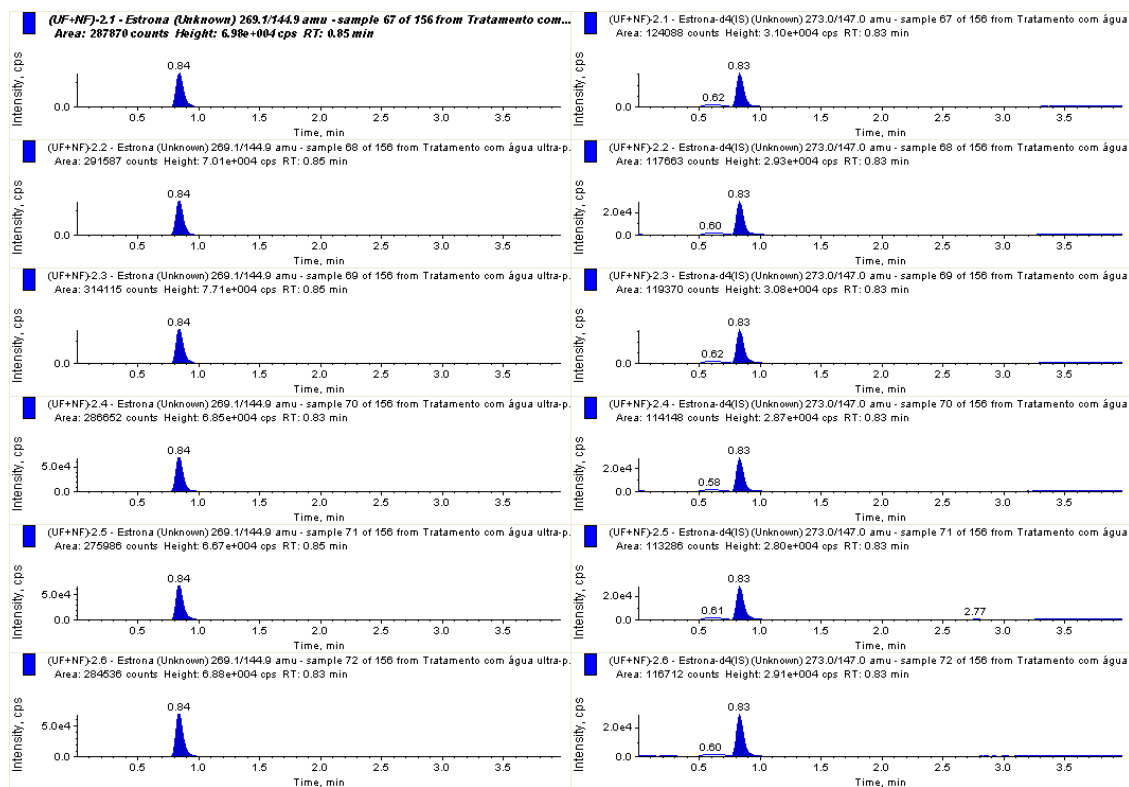


Figura A42 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando la (UF + NF) (mes de septiembre/2009).

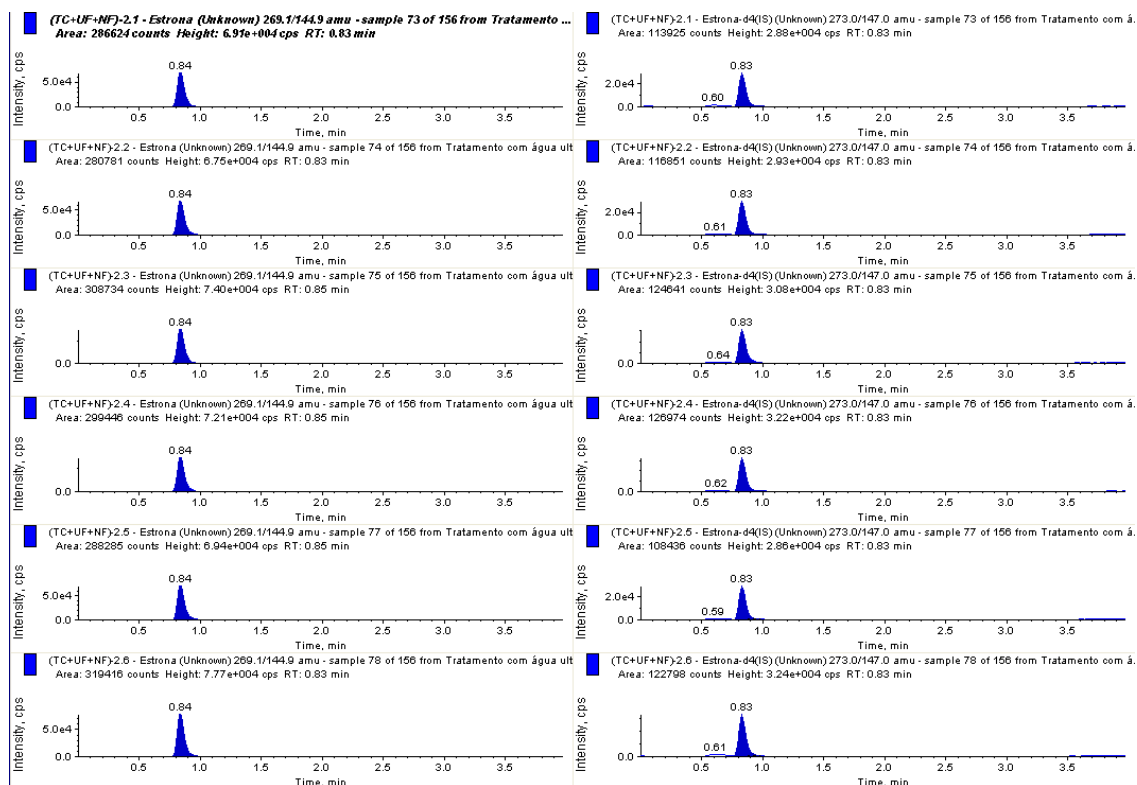


Figura A43 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar la estrona utilizando el (TC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).

A2.3 – Cuantificación del nonilfenol en la I etapa de los tratamientos

Este Subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A44) de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A5 y los respectivos cromatogramas (Figuras A45 hasta A58) generados por HPLC/MS/MS.

A2.3.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

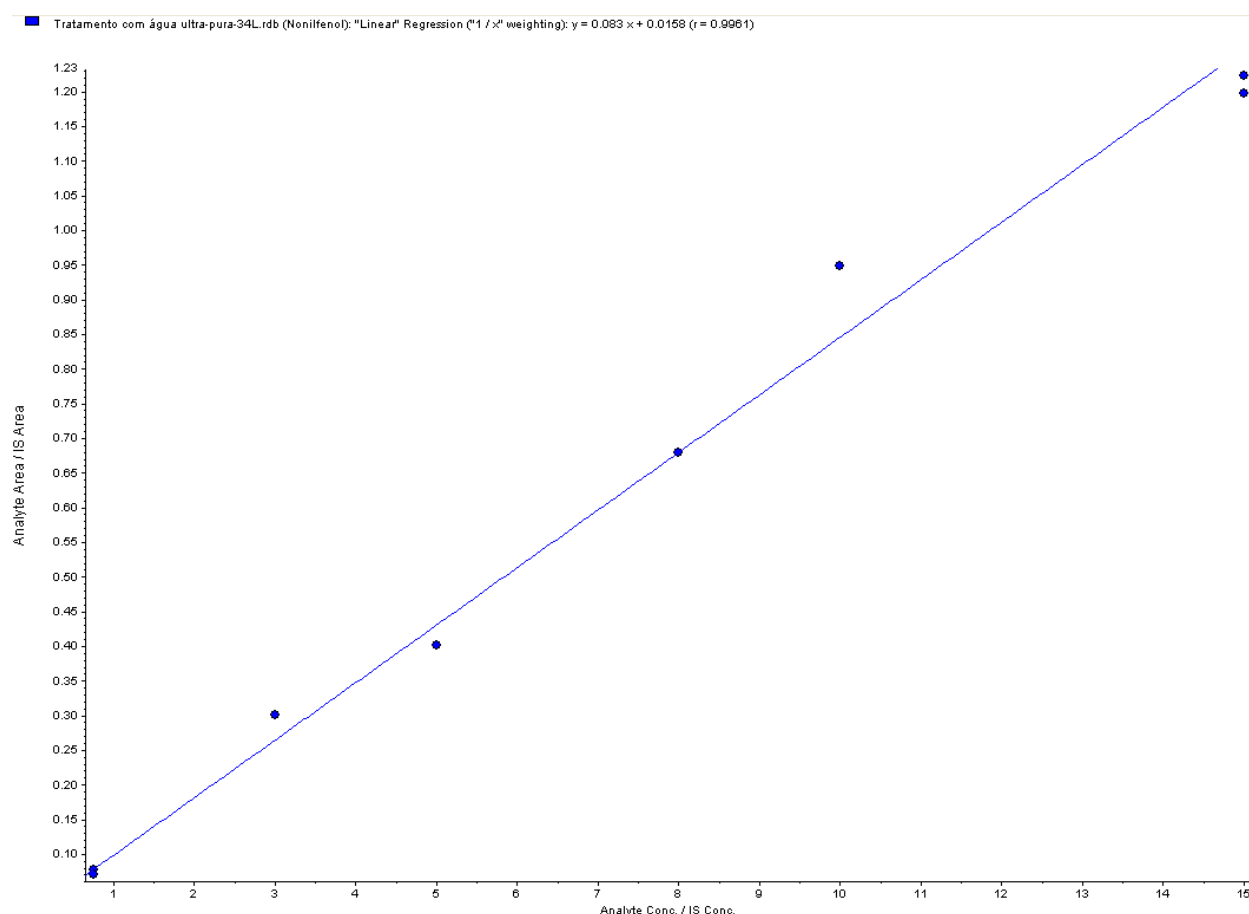


Figura A44 – Curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).

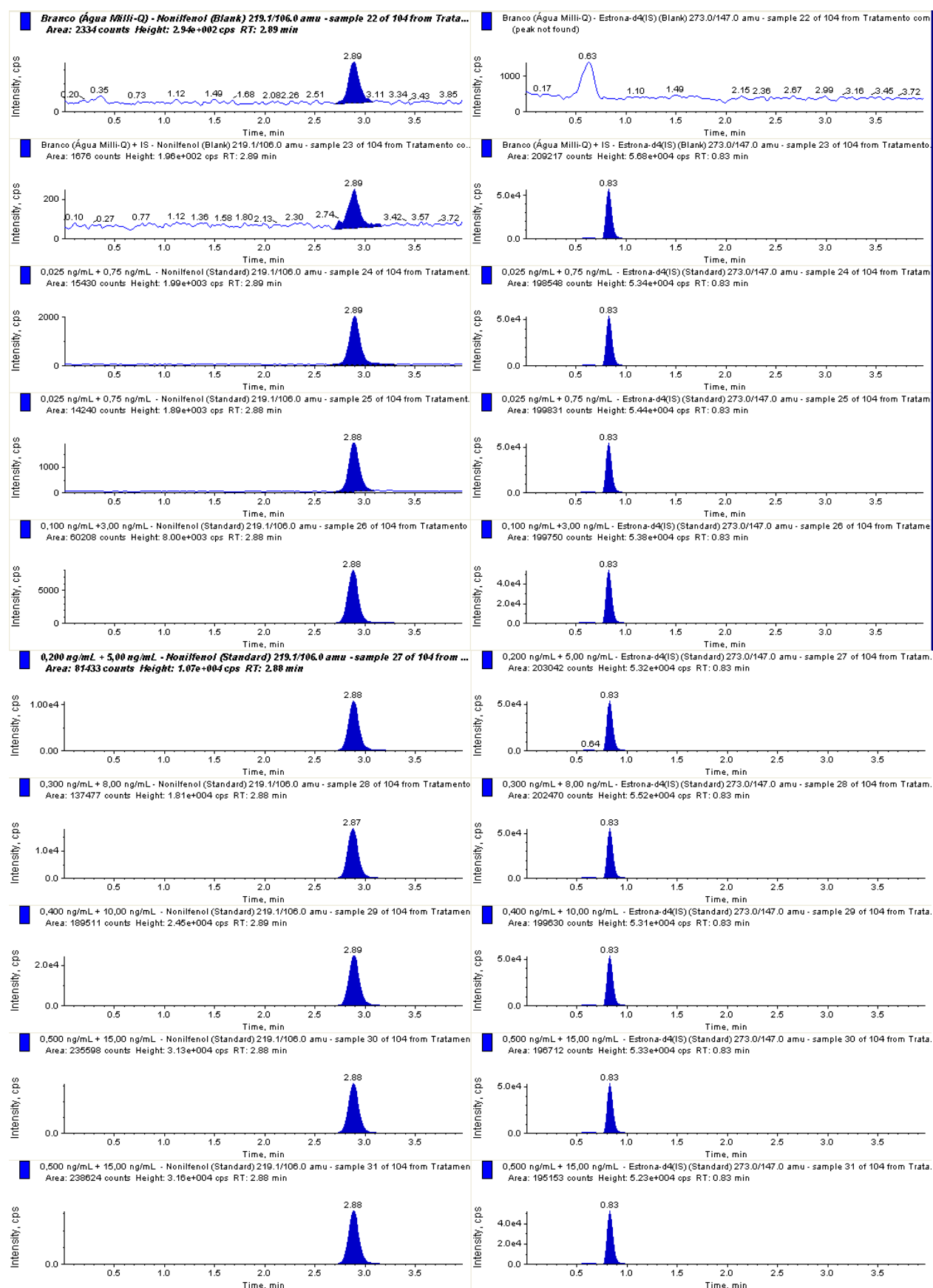


Figura A45 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).

A2.3.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en la I etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A5 – Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua superficial (I etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.

	Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Devio %
1	Branco (Água Milli-Q)		Tratamiento com água superficial-01 Blank	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2334	0.000	2.89	0	0.00		N/A	N/A
2	Branco (Água Milli-Q) + IS		Tratamiento com água superficial-02 Blank	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1676	0.000	2.89	208217	0.83		N/A	N/A
3	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL		Tratamiento com água superficial-03 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	15430	0.750	2.89	198548	0.83	☒	0.745	-0.62
4	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL		Tratamiento com água superficial-04 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	14240	0.750	2.88	19831	0.83	☒	0.868	-10.98
5	0,100 ng/mL + 3,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-05 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	60208	3.000	2.88	199750	0.83	☒	3.44	14.67
6	0,200 ng/mL + 5,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-06 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	81433	5.000	2.88	203042	0.83	☒	4.84	-7.19
7	0,300 ng/mL + 8,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-07 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	137477	8.000	2.88	202470	0.83	☒	7.99	-0.15
8	0,400 ng/mL + 10,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-08 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	189511	10.000	2.89	199530	0.83	☒	11.2	12.44
9	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-09 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	235596	15.000	2.88	198712	0.83	☒	14.2	-5.09
10	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL		Tratamiento com água superficial-10 Standard	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	238624	15.000	2.88	195153	0.83	☒	14.5	-3.08
11	Amostra 100% (diluida 5x)		Tratamiento com água superficial-11 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	180086	N/A	2.88	192889	0.83		14.0	N/A
12	PAC-1.1		Tratamiento com água superficial-12 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	205919	N/A	2.89	195235	0.83		12.5	N/A
13	PAC-1.2		Tratamiento com água superficial-13 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	205919	N/A	2.89	188758	0.83		21.8	N/A
14	PAC-1.3		Tratamiento com água superficial-14 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	282025	N/A	2.89	187912	0.83		18.5	N/A
15	PAC-1.4		Tratamiento com água superficial-15 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	313100	N/A	2.88	188054	0.83		19.9	N/A
16	PAC-1.5		Tratamiento com água superficial-16 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	162851	N/A	2.86	185864	0.83		10.4	N/A
17	PAC-1.6		Tratamiento com água superficial-17 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	236050	N/A	2.86	184411	0.83		15.2	N/A
18	GAC-1.1		Tratamiento com água superficial-18 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	81013	N/A	2.86	183380	0.83		5.13	N/A
19	GAC-1.2		Tratamiento com água superficial-19 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	104238	N/A	2.89	194028	0.83		6.28	N/A
20	GAC-1.3		Tratamiento com água superficial-20 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	107847	N/A	2.89	187668	0.83		6.35	N/A
21	GAC-1.4		Tratamiento com água superficial-21 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	46530	N/A	2.89	198904	0.83		2.63	N/A
22	GAC-1.5		Tratamiento com água superficial-22 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	80420	N/A	2.86	199012	0.83		3.47	N/A
23	GAC-1.6		Tratamiento com água superficial-23 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	53747	N/A	2.88	197474	0.83		3.09	N/A
24	TC-1.1		Tratamiento com água superficial-24 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	444529	N/A	2.89	118619	0.83		45.9	N/A
25	TC-1.2		Tratamiento com água superficial-25 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	217910	N/A	2.88	121060	0.83		21.5	N/A
26	TC-1.3		Tratamiento com água superficial-26 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	236872	N/A	2.89	115855	0.83		24.4	N/A
27	TC-1.4		Tratamiento com água superficial-27 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	189270	N/A	2.89	115604	0.83		19.5	N/A
28	TC-1.5		Tratamiento com água superficial-28 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	315583	N/A	2.89	120817	0.83		31.3	N/A
29	TC-1.6		Tratamiento com água superficial-29 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	280048	N/A	2.89	118956	0.83		28.2	N/A
30	(PAC+TC)-1.1		Tratamiento com água superficial-30 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3589	N/A	2.89	165750	0.83		0.0686	N/A
31	(PAC+TC)-1.2		Tratamiento com água superficial-31 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3065	N/A	2.89	178165	0.83		0.0165	N/A
32	(PAC+TC)-1.3		Tratamiento com água superficial-32 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1051	N/A	2.89	97412	0.83		< 0	N/A
33	(PAC+TC)-1.4		Tratamiento com água superficial-33 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	11837	N/A	2.88	182613	0.83		0.590	N/A
34	(PAC+TC)-1.5		Tratamiento com água superficial-34 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	54789	N/A	2.88	174197	0.83		3.80	N/A
35	(PAC+TC)-1.6		Tratamiento com água superficial-35 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	18986	N/A	2.88	157192	0.83		1.26	N/A
36	(TC+GAC)-1.1		Tratamiento com água superficial-36 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2514	N/A	2.88	192373	0.83		< 0	N/A
37	(TC+GAC)-1.2		Tratamiento com água superficial-37 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	4471	N/A	2.88	198614	0.83		0.0829	N/A
38	(TC+GAC)-1.3		Tratamiento com água superficial-38 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3235	N/A	2.89	194462	0.83		0.00964	N/A
39	(TC+GAC)-1.4		Tratamiento com água superficial-39 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	4413	N/A	2.89	197570	0.83		0.0783	N/A
40	(TC+GAC)-1.5		Tratamiento com água superficial-40 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3147	N/A	2.91	201904	0.83		< 0	N/A
41	(TC+GAC)-1.6		Tratamiento com água superficial-41 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2847	N/A	2.89	190823	0.83		< 0	N/A
42	(PAC+UF)-1.1		Tratamiento com água superficial-42 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	8988	N/A	2.89	186051	0.83		0.379	N/A
43	(PAC+UF)-1.2		Tratamiento com água superficial-43 Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	47570	N/A	2.88	181012	0.83		2.97	N/A

Tabla A5 – Continuación...

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
44 (PAC+UF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	20211	N/A	2.89	183531	0.83		1.14	N/A
45 (PAC+UF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	49708	N/A	2.89	182374	0.83		3.09	N/A
46 (PAC+UF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	54891	N/A	2.89	183057	0.83		3.42	N/A
47 (PAC+UF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	35885	N/A	2.88	180372	0.83		2.20	N/A
48 (TC+UF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	71319	N/A	2.91	166799	0.83		4.96	N/A
49 (TC+UF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	82441	N/A	2.89	177240	0.83		5.41	N/A
50 (TC+UF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	112420	N/A	2.89	175730	0.83		7.52	N/A
51 (TC+UF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	60871	N/A	2.89	177823	0.83		3.93	N/A
52 (TC+UF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	129584	N/A	2.88	172043	0.83		8.88	N/A
53 (TC+UF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	64143	N/A	2.89	169660	0.83		4.35	N/A
54 UF-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	219123	N/A	2.88	174193	0.83		15.0	N/A
55 UF-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	96345	N/A	2.89	186613	0.83		6.89	N/A
56 UF-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	171199	N/A	2.88	174042	0.83		11.7	N/A
57 UF-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	153712	N/A	2.89	172203	0.83		10.6	N/A
58 UF-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	165801	N/A	2.89	175008	0.83		11.2	N/A
59 UF-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	240889	N/A	2.89	167851	0.83		17.1	N/A
60 (PAC+UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1430	N/A	2.89	171839	0.83		< 0	N/A
61 (PAC+UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	971	N/A	2.89	174060	0.83		< 0	N/A
62 (PAC+UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	42959	N/A	2.89	169678	0.83		0.229	N/A
63 (PAC+UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	13686	N/A	2.88	182856	0.83		2.84	N/A
64 (PAC+UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2333	N/A	2.89	188016	0.83		0.886	N/A
65 (PAC+UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2333	N/A	2.89	192315	0.83		< 0	N/A
66 (UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	8371	N/A	2.88	172859	0.83		0.393	N/A
67 (UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	6165	N/A	2.89	175199	0.83		0.233	N/A
68 (UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3203	N/A	2.89	172378	0.83		0.0331	N/A
69 (UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	3338	N/A	2.89	175085	0.83		0.0388	N/A
70 (UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1952	N/A	2.91	178672	0.83		< 0	N/A
71 (UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2583	N/A	2.89	178979	0.83		< 0	N/A
72 (TC+UF+NF)-1.1		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1814	N/A	2.88	177970	0.83		< 0	N/A
73 (TC+UF+NF)-1.2		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1168	N/A	2.89	184768	0.83		< 0	N/A
74 (TC+UF+NF)-1.3		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1214	N/A	2.89	178528	0.83		< 0	N/A
75 (TC+UF+NF)-1.4		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	1404	N/A	2.89	174573	0.83		< 0	N/A
76 (TC+UF+NF)-1.5		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	2655	N/A	2.89	171120	0.83		< 0	N/A
77 (TC+UF+NF)-1.6		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	466459	N/A	2.89	178885	0.83		31.2	N/A
78 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	151849	N/A	2.89	186948	0.83		9.59	N/A
79 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	202054	N/A	2.89	182533	0.83		13.1	N/A
80 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	123214	N/A	2.89	183188	0.83		7.91	N/A
81 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	265864	N/A	2.89	182550	0.83		17.4	N/A
82 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol	341548	N/A	2.89	178631	0.83		22.8	N/A
83 TC-1.1 (Reinjetadas)		Unknown	Tratamiento com água ultra-pura-34L.wif	Nonilfenol		N/A						

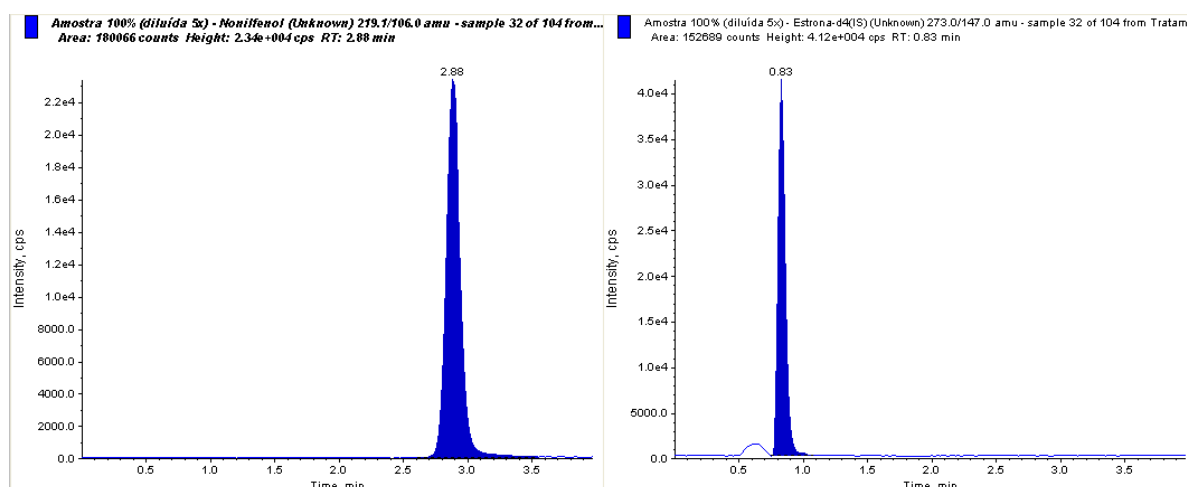


Figura A46 – Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de julio/2009).

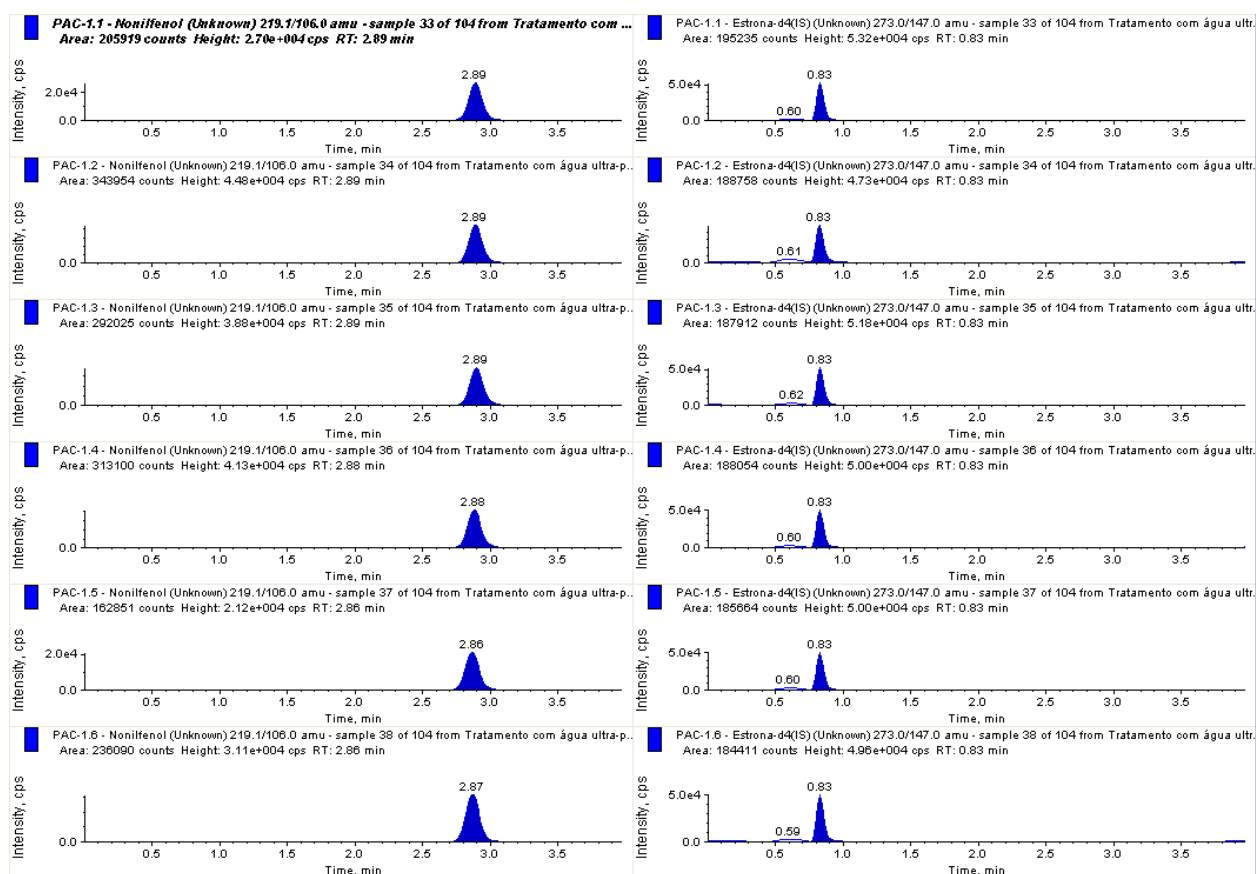


Figura A47 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC (mes de julio/2009).

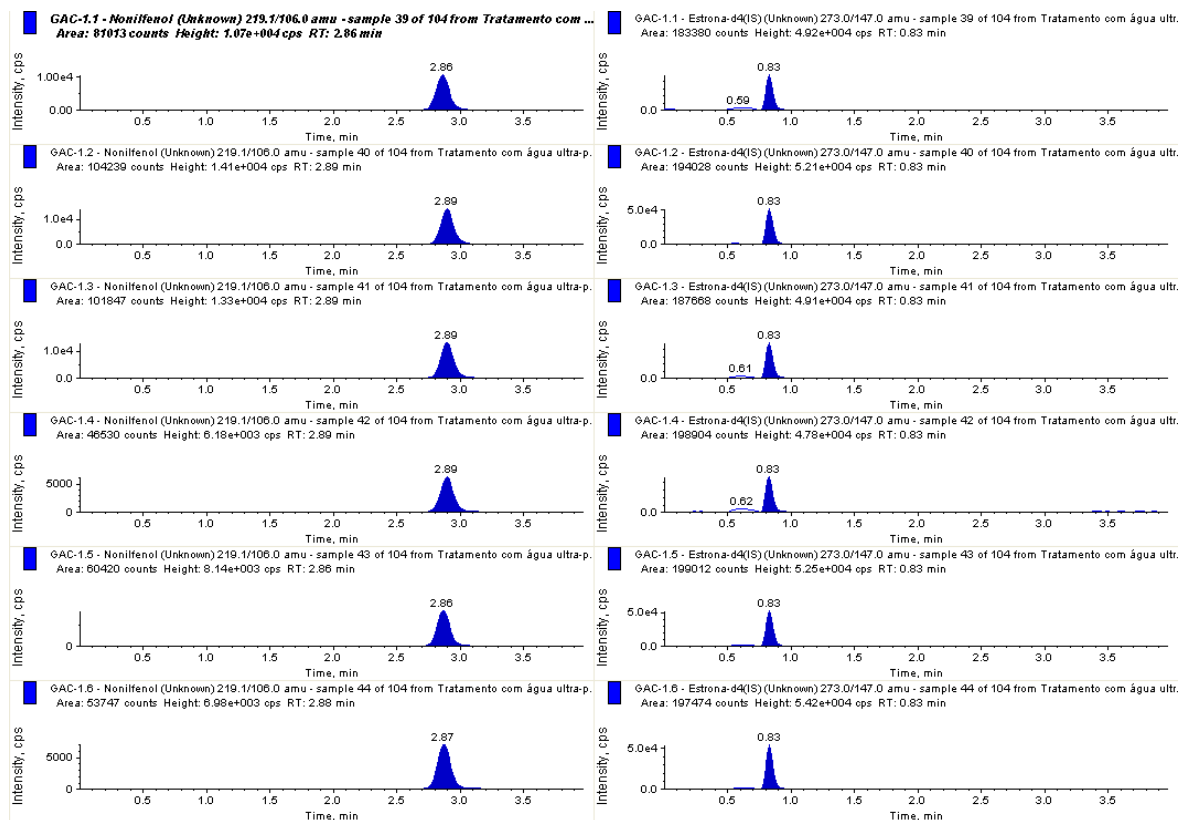


Figura A48 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC (mes de julio/2009).

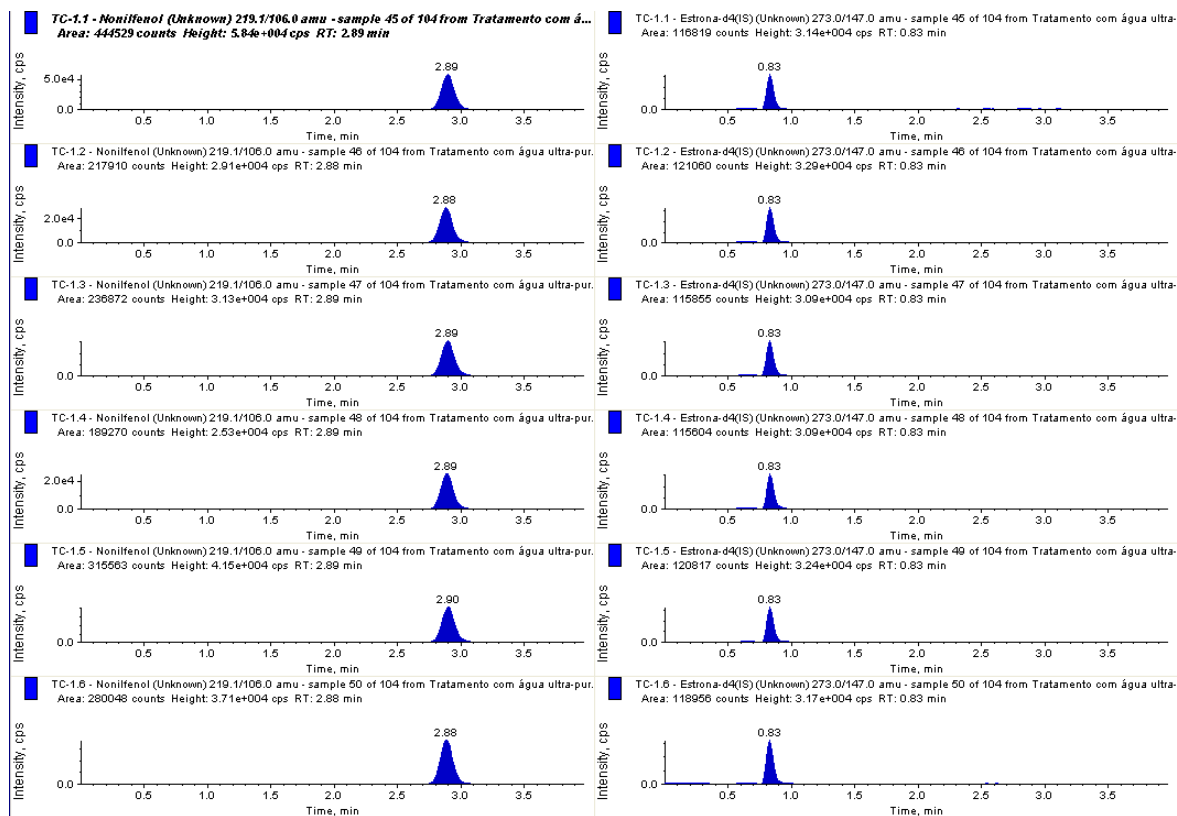


Figura A49 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (mes de julio/2009).

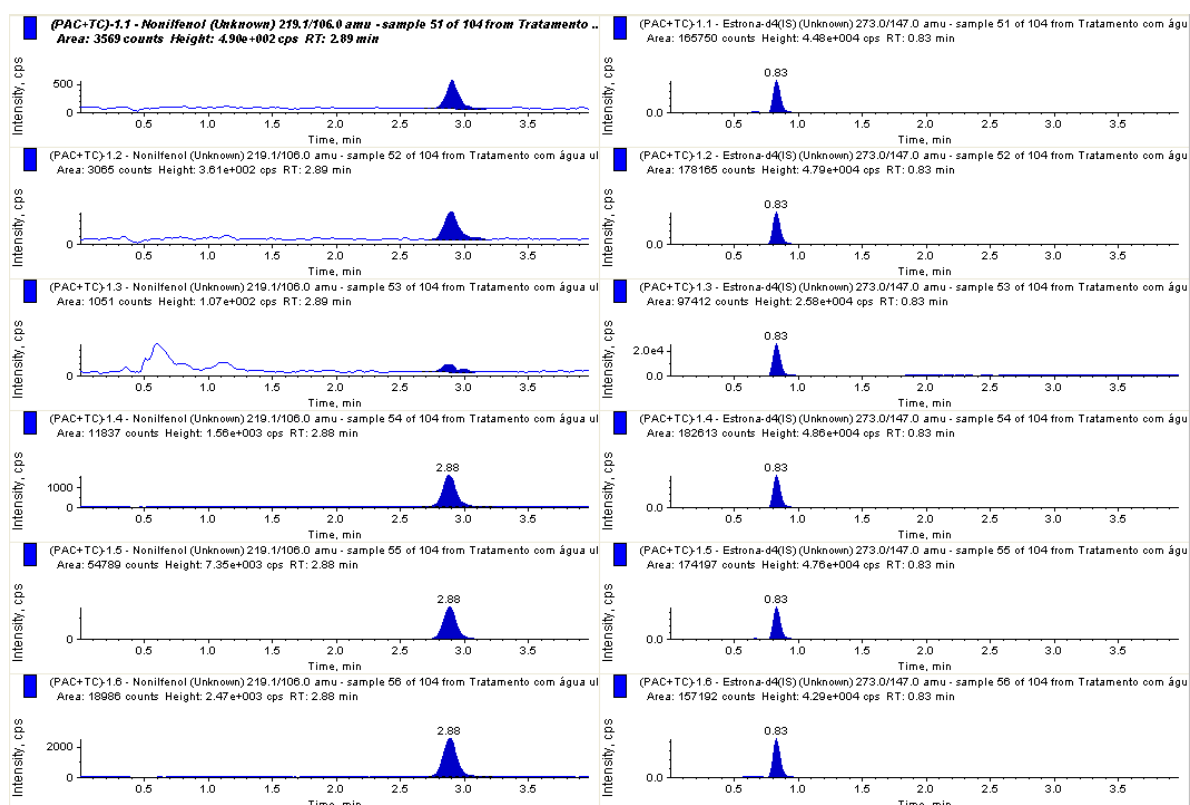


Figura A50 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + TC) (mes de julio/2009).

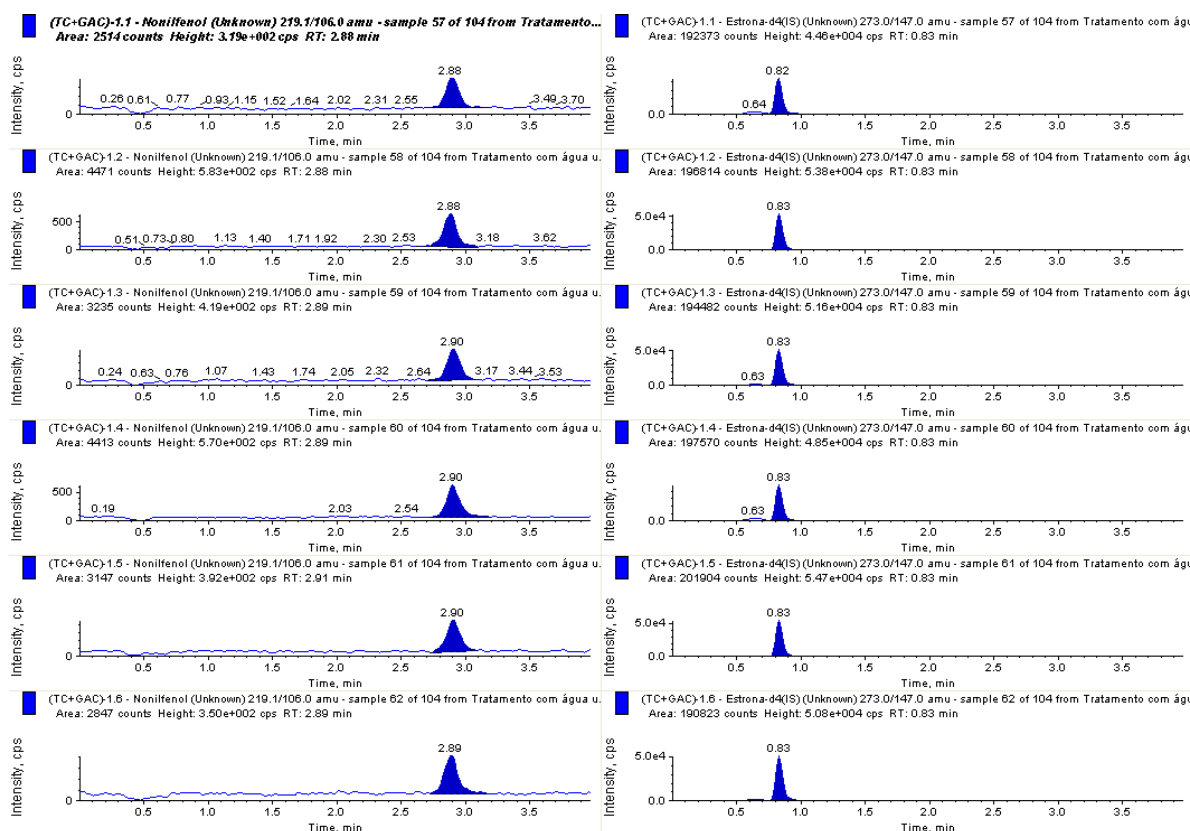


Figura A51 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + GAC) (mes de julio/2009).

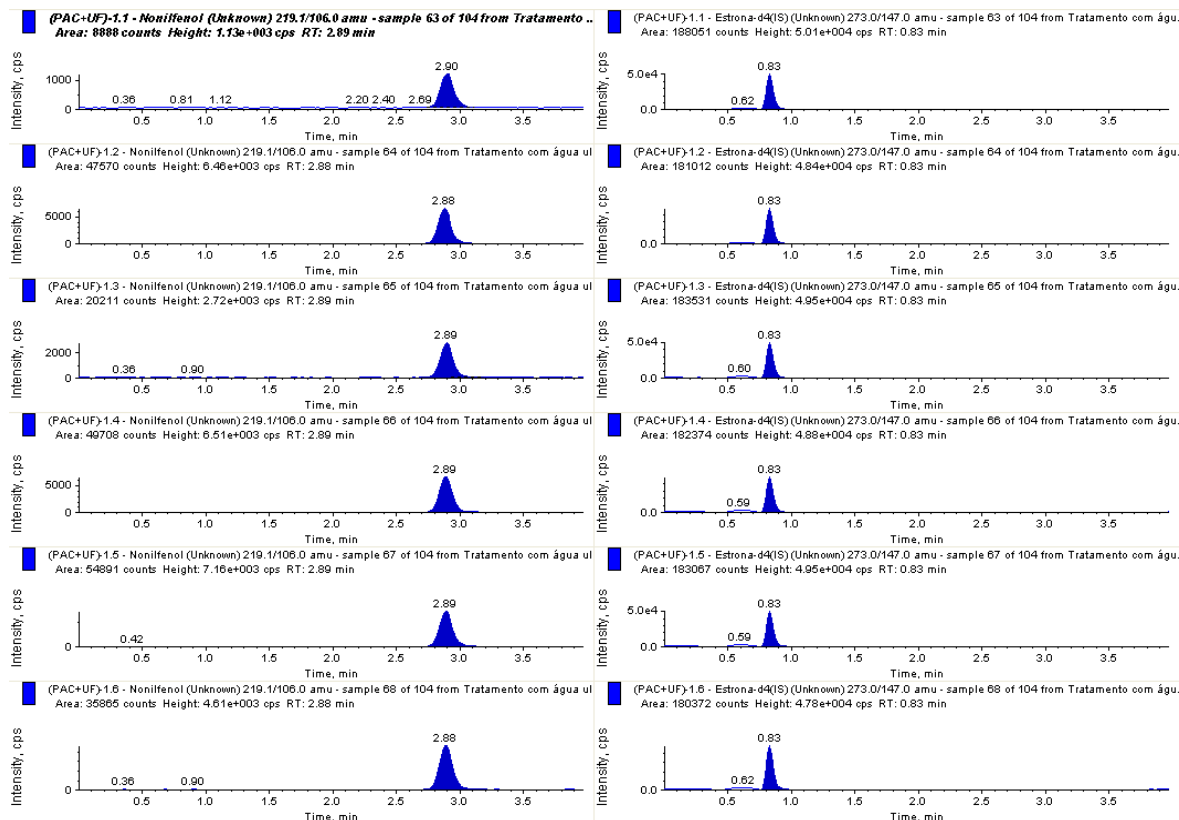


Figura A52 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF) (mes de julio/2009).

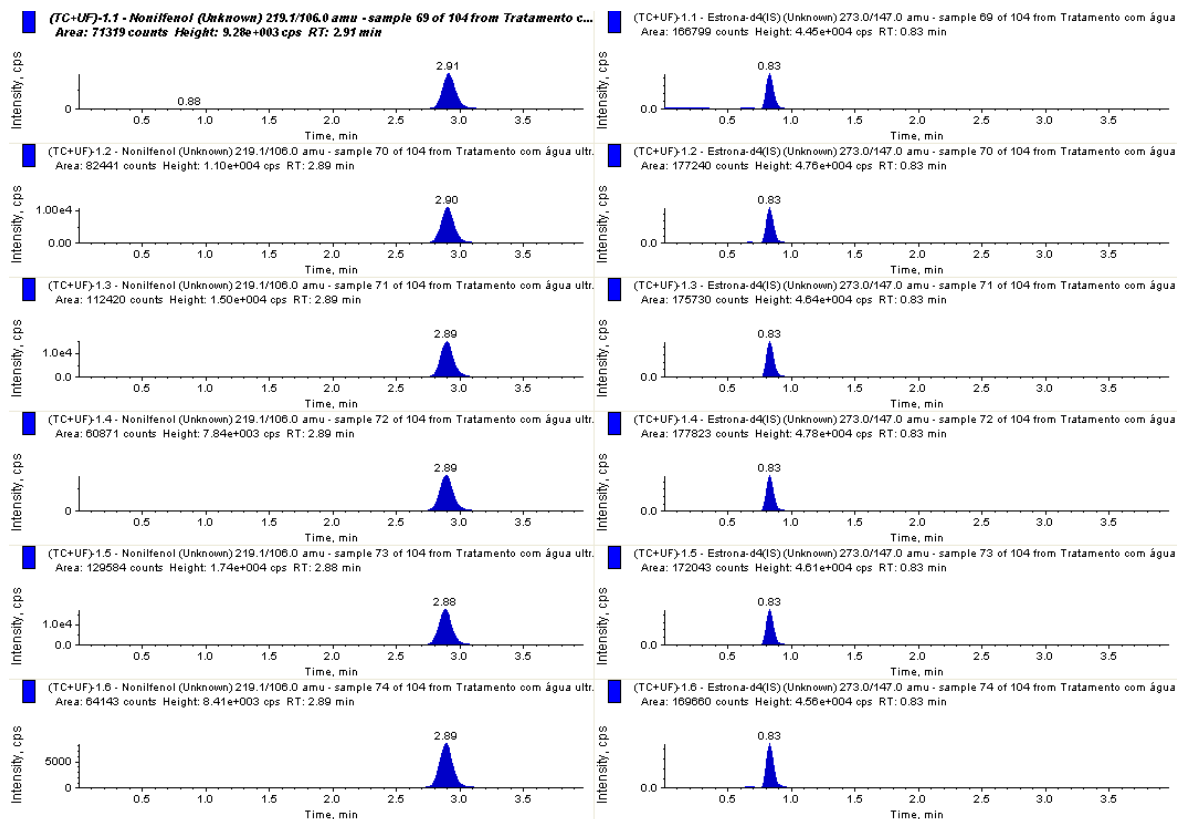


Figura A53 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF) (mes de julio/2009).

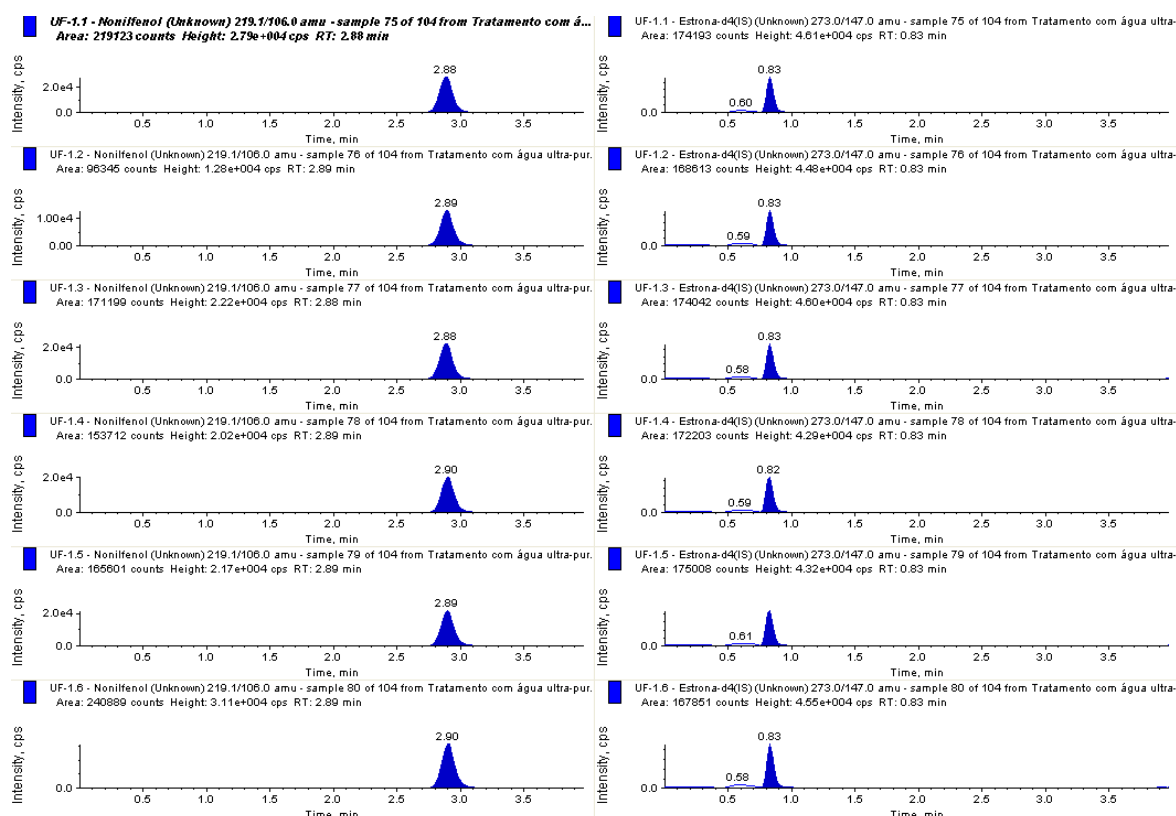


Figura A54 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la UF (mes de julio/2009).

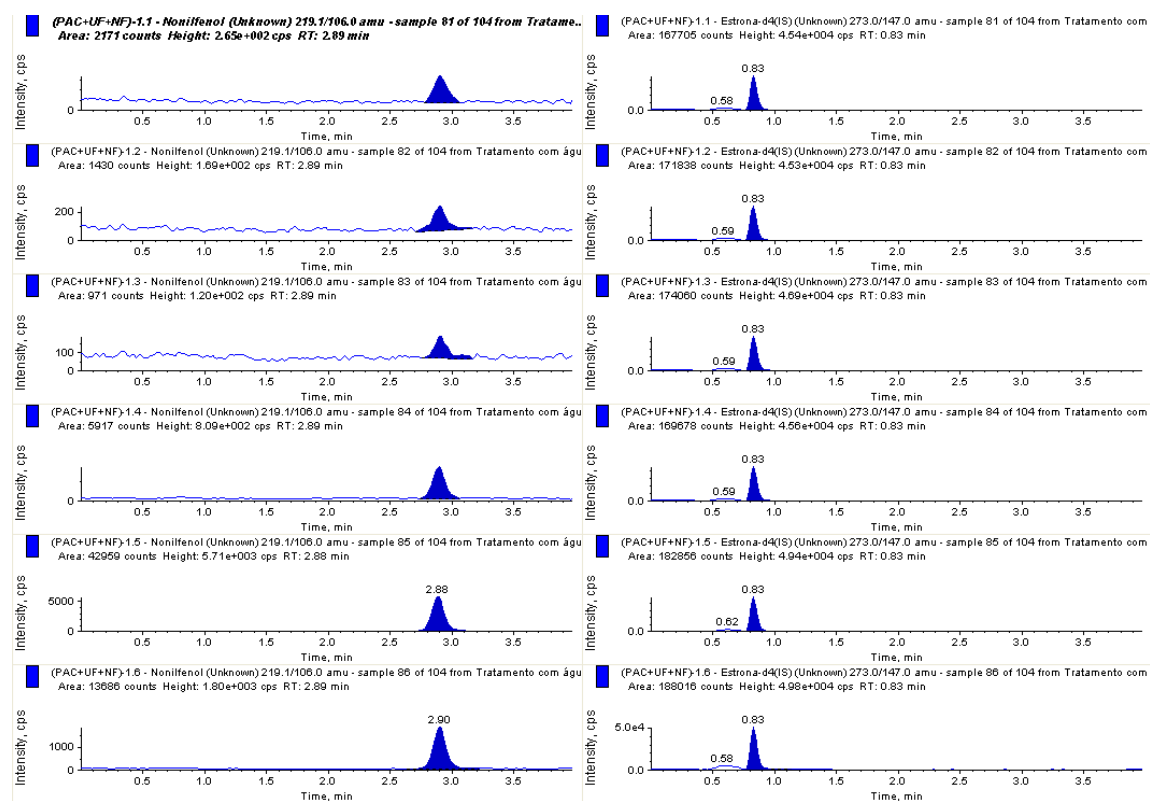


Figura A55 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de julio/2009).

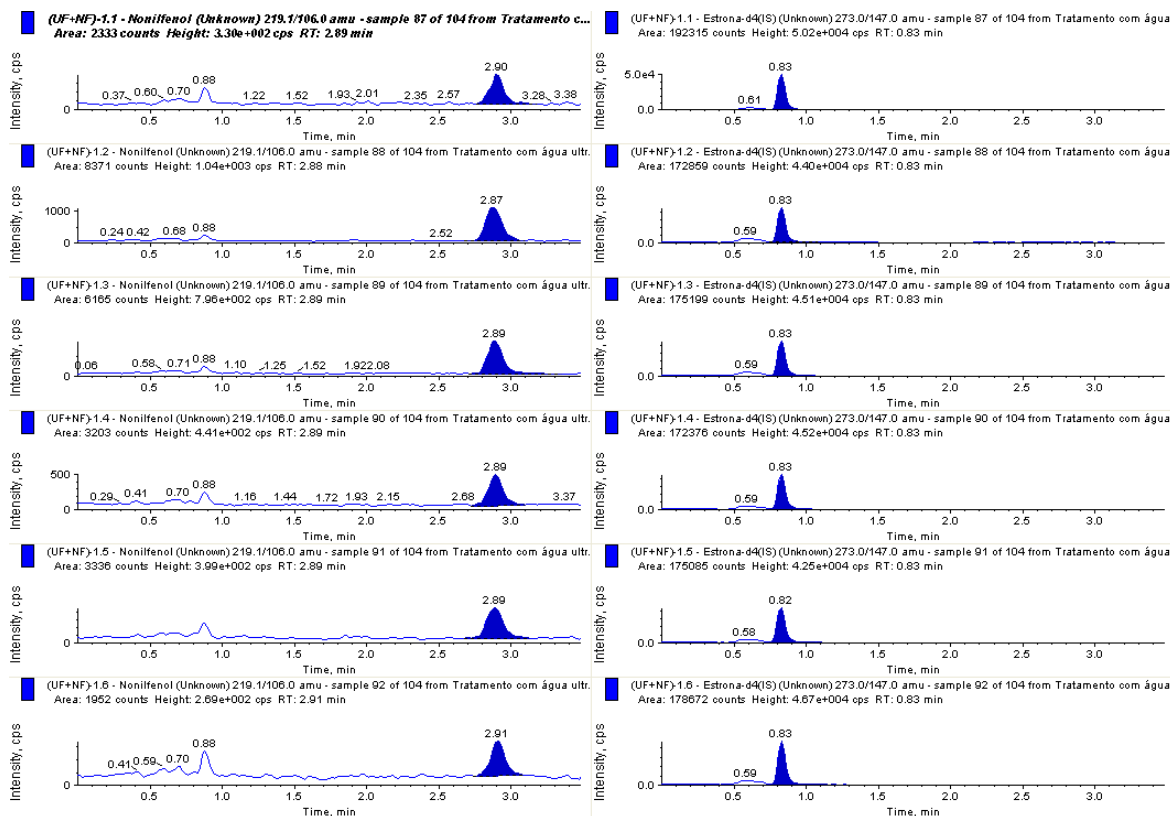


Figura A56 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF) (mes de julio/2009).

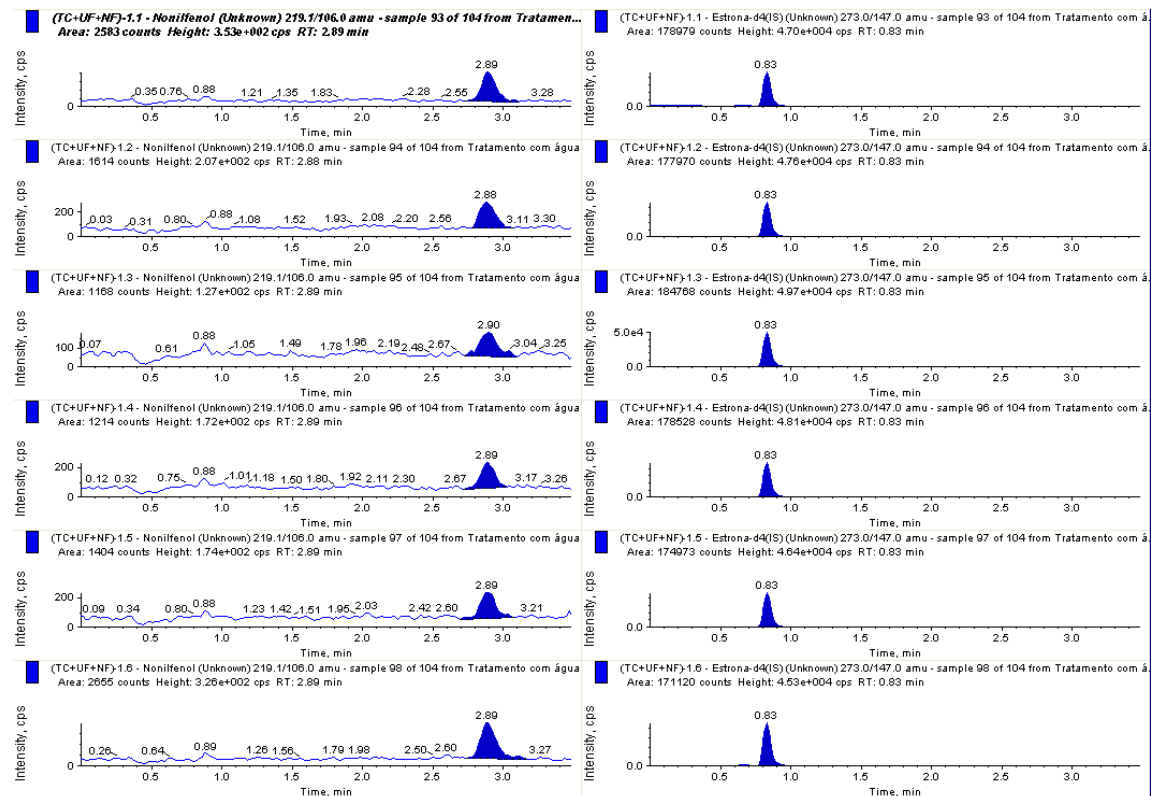


Figura A57 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF + NF) (mes de julio/2009).

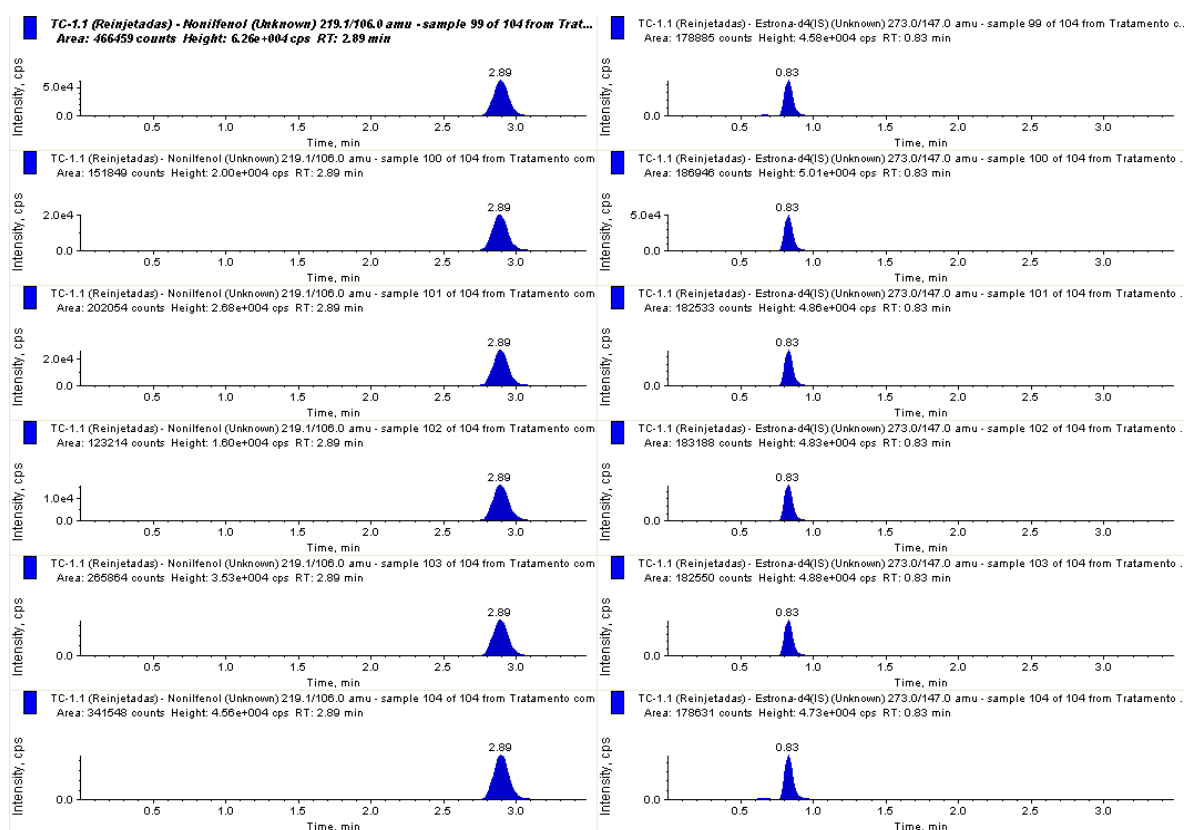


Figura A58 – Cromatogramas de los resultados de la primera etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (reinyectadas) (mes de julio/2009).

A2.4 – Cuantificación del nonilfenol en la II etapa de los tratamientos

Este Subtítulo presenta la curva de calibración (Figura A59) de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada con los dos disruptores endocrinos, simultáneamente, la Tabla A6 y los respectivos cromatogramas (Figuras A60 hasta A72) generados por HPLC/MS/MS.

A2.4.1 – Curva de calibración de la cuantificación del nonilfenol en agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

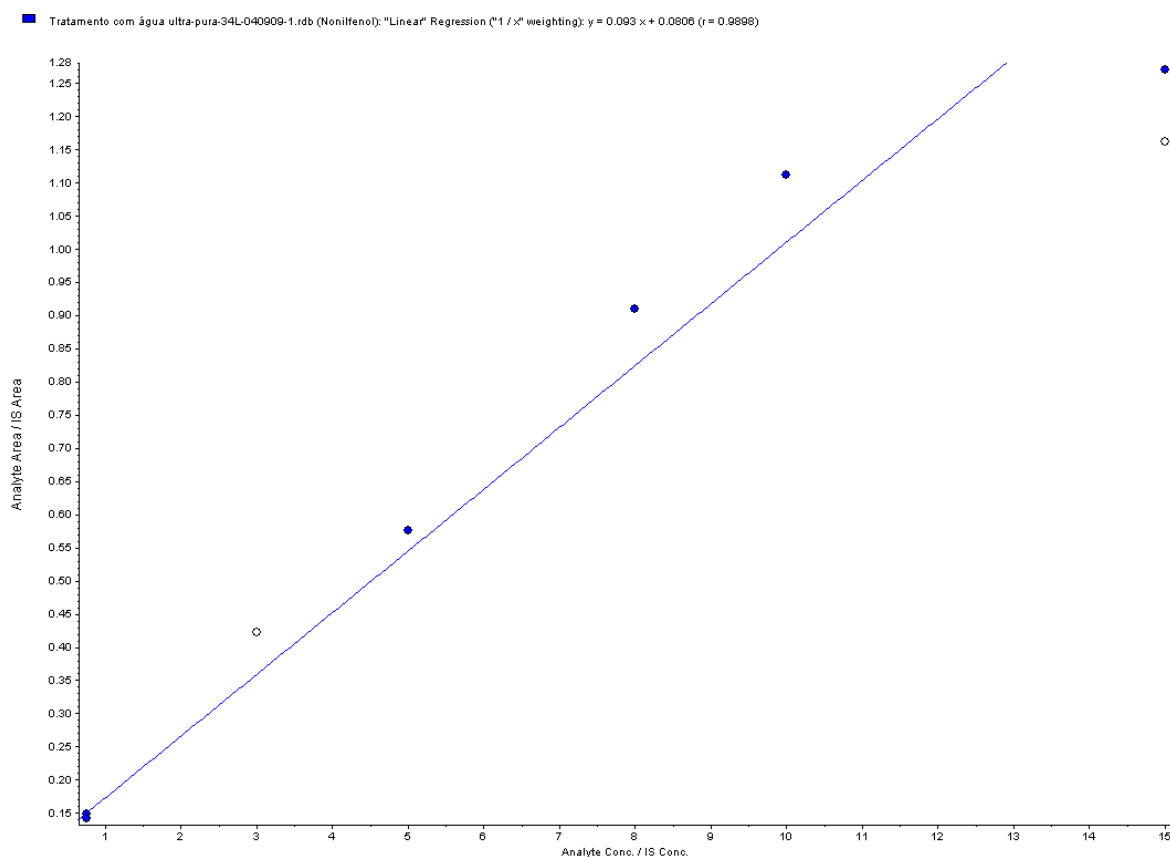


Figura A59 – Curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).

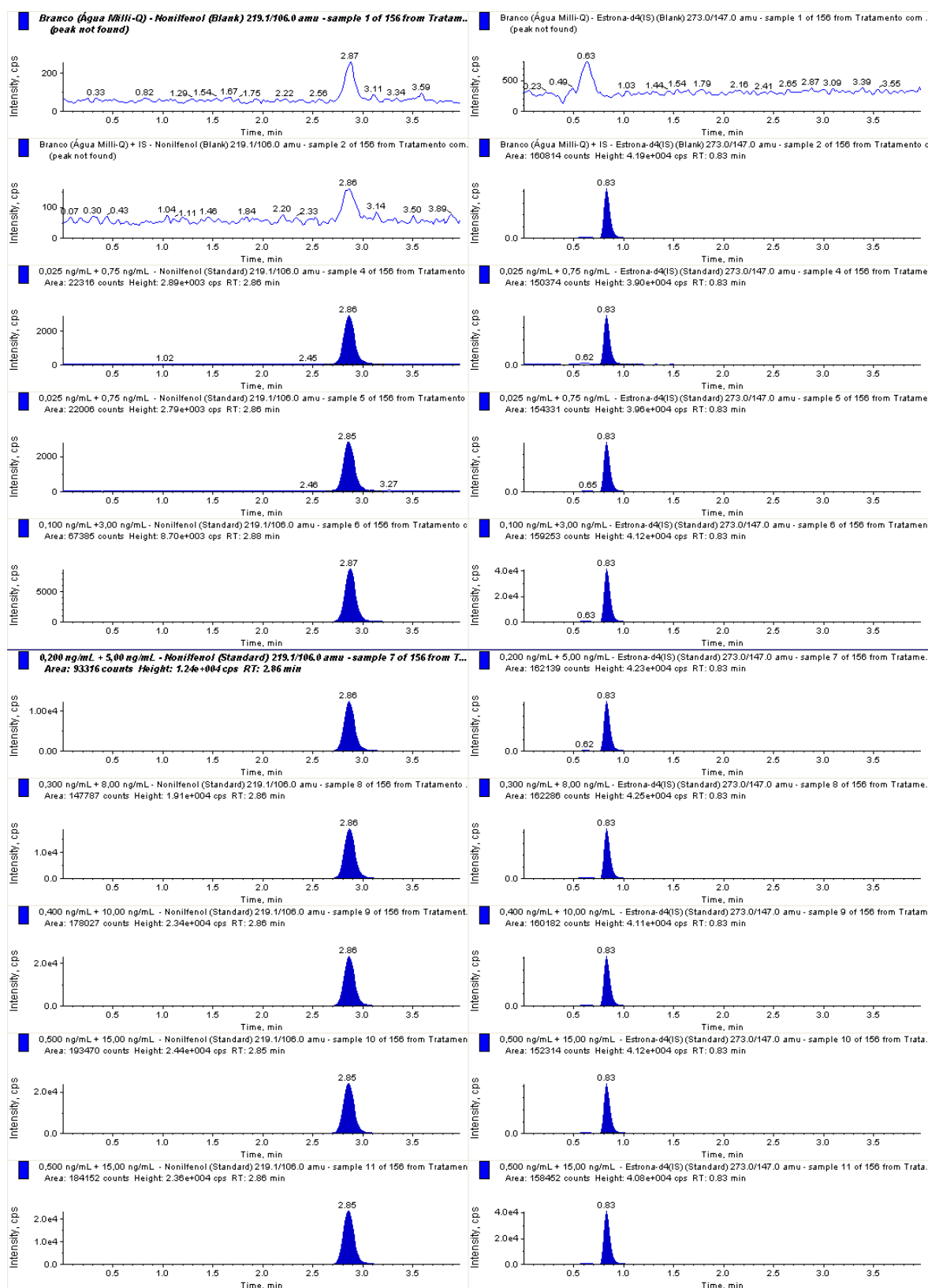


Figura A60 – Cromatogramas de la curva de calibración para realizar la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).

A2.4.2 – Tabla de la cuantificación del nonilfenol en la II etapa de los tratamientos del agua superficial, previamente contaminada, con sus respectivos cromatogramas

Tabla A6 – Tabla de las mediciones de nonilfenol en agua superficial (II etapa) obtenidas por HPLC/MS/MS.

	Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Desvio %
1	Blanco (Água Milli-Q)	Tratamiento con água superficial-01	Blank	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	0	0.000	0.00	0	0.00		N/A	N/A
2	Blanco (Água Milli-Q) + IS	Tratamiento con água superficial-02	Blank	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	0	0.000	0.00	160314	0.83		N/A	N/A
3	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento con água superficial-03	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	22316	0.750	2.86	150374	0.83	☑	0.729	-2.80
4	0,025 ng/mL + 0,75 ng/mL	Tratamiento con água superficial-04	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	22008	0.750	2.86	154331	0.83	☑	0.867	-11.13
5	0,100 ng/mL + 3,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-05	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	67865	3.000	2.86	159253	0.83	☐	3.66	22.72
6	0,200 ng/mL + 5,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-06	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	93316	5.000	2.86	162139	0.83	☑	5.32	6.39
7	0,300 ng/mL + 8,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-07	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	147787	8.000	2.86	162286	0.83	☑	8.92	11.51
8	0,400 ng/mL + 10,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-08	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	178027	10.000	2.86	160182	0.83	☑	11.1	10.79
9	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-09	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	193470	15.000	2.86	152314	0.83	☑	12.8	-14.76
10	0,500 ng/mL + 15,00 ng/mL	Tratamiento con água superficial-10	Standard	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	184152	15.000	2.86	156452	0.83	☐	11.6	-22.50
11	ÁGUA BRUTA	Tratamiento con água superficial-78	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	0	N/A	0.00	156398	0.83		No Peak	N/A
12	Amostra 100% (diluída 5x)	Tratamiento con água superficial-11	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	119532	N/A	2.86	166912	0.83		8.85	N/A
13	PAC-2.1	Tratamiento con água superficial-12	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	115328	N/A	2.86	150082	0.83		7.39	N/A
14	PAC-2.2	Tratamiento con água superficial-13	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	64803	N/A	2.86	148688	0.83		3.32	N/A
15	PAC-2.3	Tratamiento con água superficial-14	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	46564	N/A	2.84	152176	0.83		2.56	N/A
16	PAC-2.4	Tratamiento con água superficial-15	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	46752	N/A	2.86	154689	0.83		2.38	N/A
17	PAC-2.5	Tratamiento con água superficial-16	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	49781	N/A	2.86	152178	0.83		2.85	N/A
18	PAC-2.6	Tratamiento con água superficial-17	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	74727	N/A	2.86	153416	0.83		4.37	N/A
19	GAC-2.1	Tratamiento con água superficial-18	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	49405	N/A	2.84	142431	0.83		2.86	N/A
20	GAC-2.2	Tratamiento con água superficial-19	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	24488	N/A	2.86	154515	0.83		0.837	N/A
21	GAC-2.3	Tratamiento con água superficial-20	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	36543	N/A	2.86	144022	0.83		1.86	N/A
22	GAC-2.4	Tratamiento con água superficial-21	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	21147	N/A	2.84	150205	0.83		0.553	N/A
23	GAC-2.5	Tratamiento con água superficial-22	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	46074	N/A	2.86	154338	0.83		2.34	N/A
24	GAC-2.6	Tratamiento con água superficial-23	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	20171	N/A	2.86	164559	0.83		0.451	N/A
25	TC-2.1	Tratamiento con água superficial-24	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	51182	N/A	2.84	140289	0.83		3.06	N/A
26	TC-2.2	Tratamiento con água superficial-25	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	34884	N/A	2.89	141091	0.83		1.79	N/A
27	TC-2.3	Tratamiento con água superficial-26	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	38855	N/A	2.88	133931	0.83		2.25	N/A
28	TC-2.4	Tratamiento con água superficial-27	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	55922	N/A	2.88	137463	0.83		3.51	N/A
29	TC-2.5	Tratamiento con água superficial-28	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	83233	N/A	2.88	142581	0.83		5.41	N/A
30	TC-2.6	Tratamiento con água superficial-29	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	25276	N/A	2.88	137352	0.83		1.11	N/A
31	(PAC+TC)-2.1	Tratamiento con água superficial-30	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	7557	N/A	2.88	112667	0.83		< 0	N/A
32	(PAC+TC)-2.2	Tratamiento con água superficial-31	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	5240	N/A	2.89	111764	0.83		< 0	N/A
33	(PAC+TC)-2.3	Tratamiento con água superficial-32	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	2228	N/A	2.89	117949	0.83		< 0	N/A
34	(PAC+TC)-2.4	Tratamiento con água superficial-33	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	2720	N/A	2.89	119712	0.83		< 0	N/A
35	(PAC+TC)-2.5	Tratamiento con água superficial-34	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	10317	N/A	2.89	114878	0.83		0.0933	N/A
36	(PAC+TC)-2.6	Tratamiento con água superficial-35	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	2363	N/A	2.89	117611	0.83		< 0	N/A
37	(TC+GAC)-2.1	Tratamiento con água superficial-36	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	21539	N/A	2.89	149430	0.83		0.693	N/A
38	(TC+GAC)-2.2	Tratamiento con água superficial-37	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	25566	N/A	2.89	156793	0.83		0.909	N/A
39	(TC+GAC)-2.3	Tratamiento con água superficial-38	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	4539	N/A	2.89	147442	0.83		< 0	N/A
40	(TC+GAC)-2.4	Tratamiento con água superficial-39	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	5982	N/A	2.89	150896	0.83		< 0	N/A
41	(TC+GAC)-2.5	Tratamiento con água superficial-40	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	4846	N/A	2.89	152607	0.83		< 0	N/A
42	(TC+GAC)-2.6	Tratamiento con água superficial-41	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	4228	N/A	2.89	156429	0.83		< 0	N/A
43	(PAC+UF)-2.1	Tratamiento con água superficial-42	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	40510	N/A	2.89	122293	0.83		2.69	N/A
44	(PAC+UF)-2.2	Tratamiento con água superficial-43	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	27589	N/A	2.89	121224	0.83		1.589	N/A
45	(PAC+UF)-2.3	Tratamiento con água superficial-44	Unknown	Tratamiento con água ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	25812	N/A	2.89	120342	0.83		1.44	N/A

Tabla A6 – Continuación...

Sample Name	Sample ID	Sample Type	File Name	Analyte Peak Name	Analyte Peak Area (counts)	Analyte Concentration (ng/mL)	Analyte Retention Time (min)	IS Peak Area (counts)	IS Retention Time (min)	Use Record	Calculated Concentration (ng/mL)	Devio %
46 (PAC+UF)-2.4	Tratamiento con agua superficial-45	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	35385	N/A	2.89	123460	0.83		2.22	N/A
47 (PAC+UF)-2.5	Tratamiento con agua superficial-46	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	36888	N/A	2.89	124815	0.83		2.31	N/A
48 (PAC+UF)-2.6	Tratamiento con agua superficial-47	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	30473	N/A	2.89	125333	0.83		1.75	N/A
49 (TC+UF)-2.1	Tratamiento con agua superficial-48	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	154116	N/A	2.89	122307	0.83		12.7	N/A
50 (TC+UF)-2.2	Tratamiento con agua superficial-49	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	112875	N/A	2.89	119420	0.83		9.29	N/A
51 (TC+UF)-2.3	Tratamiento con agua superficial-50	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	141125	N/A	2.89	115852	0.83		12.2	N/A
52 (TC+UF)-2.4	Tratamiento con agua superficial-51	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	144430	N/A	2.89	116304	0.83		12.5	N/A
53 (TC+UF)-2.5	Tratamiento con agua superficial-52	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	161553	N/A	2.89	121849	0.83		13.4	N/A
54 (TC+UF)-2.6	Tratamiento con agua superficial-53	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	150398	N/A	2.89	122115	0.83		12.4	N/A
55 UF-2.1	Tratamiento con agua superficial-54	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	323745	N/A	2.89	140474	0.83		23.9	N/A
56 UF-2.2	Tratamiento con agua superficial-55	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	285936	N/A	2.89	136455	0.83		21.8	N/A
57 UF-2.3	Tratamiento con agua superficial-56	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	404860	N/A	2.89	143571	0.83		29.4	N/A
58 UF-2.4	Tratamiento con agua superficial-57	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	306727	N/A	2.89	132573	0.83		24.0	N/A
59 UF-2.5	Tratamiento con agua superficial-58	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	313366	N/A	2.89	140331	0.83		23.1	N/A
60 UF-2.6	Tratamiento con agua superficial-59	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	255884	N/A	2.89	133008	0.83		19.8	N/A
61 (PAC+UF+NF)-2.1	Tratamiento con agua superficial-60	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	8642	N/A	2.89	110808	0.83		< 0	N/A
62 (PAC+UF+NF)-2.2	Tratamiento con agua superficial-61	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	5886	N/A	2.89	107564	0.83		< 0	N/A
63 (PAC+UF+NF)-2.3	Tratamiento con agua superficial-62	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	1743	N/A	2.91	107561	0.83		< 0	N/A
64 (PAC+UF+NF)-2.4	Tratamiento con agua superficial-63	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	1695	N/A	2.89	107939	0.83		< 0	N/A
65 (PAC+UF+NF)-2.5	Tratamiento con agua superficial-64	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	1350	N/A	2.88	107943	0.83		< 0	N/A
66 (PAC+UF+NF)-2.6	Tratamiento con agua superficial-65	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	1324	N/A	2.89	108619	0.83		< 0	N/A
67 (UF+NF)-2.1	Tratamiento con agua superficial-66	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	47557	N/A	2.89	124088	0.83		3.25	N/A
68 (UF+NF)-2.2	Tratamiento con agua superficial-67	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	8705	N/A	2.89	117563	0.83		< 0	N/A
69 (UF+NF)-2.3	Tratamiento con agua superficial-68	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	7176	N/A	2.89	119370	0.83		< 0	N/A
70 (UF+NF)-2.4	Tratamiento con agua superficial-69	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	5561	N/A	2.91	114148	0.83		< 0	N/A
71 (UF+NF)-2.5	Tratamiento con agua superficial-70	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	3657	N/A	2.89	113286	0.83		< 0	N/A
72 (TC+UF+NF)-2.1	Tratamiento con agua superficial-71	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	5439	N/A	2.89	116712	0.83		< 0	N/A
73 (TC+UF+NF)-2.2	Tratamiento con agua superficial-72	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	7790	N/A	2.88	113925	0.83		< 0	N/A
74 (TC+UF+NF)-2.3	Tratamiento con agua superficial-73	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	2498	N/A	2.88	115851	0.83		< 0	N/A
75 (TC+UF+NF)-2.4	Tratamiento con agua superficial-74	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	2803	N/A	2.88	124641	0.83		< 0	N/A
76 (TC+UF+NF)-2.5	Tratamiento con agua superficial-75	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	4553	N/A	2.89	126974	0.83		< 0	N/A
77 (TC+UF+NF)-2.6	Tratamiento con agua superficial-76	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	1845	N/A	2.88	108436	0.83		< 0	N/A
78 (TC+UF+NF)-2.6	Tratamiento con agua superficial-77	Unknown	Tratamiento con agua ultra-pura-34L-04090	Nonilfenol	3935	N/A	2.88	122798	0.83		< 0	N/A

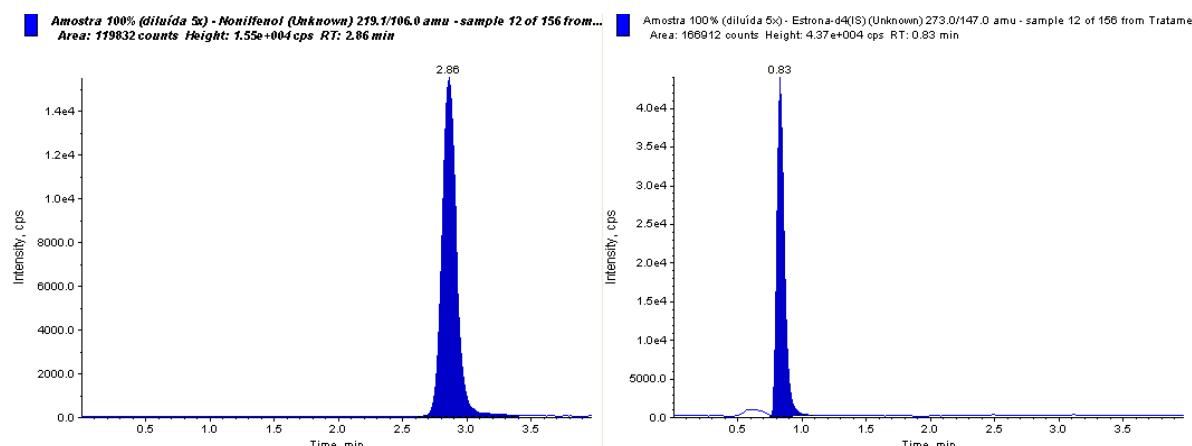


Figura A61 – Cromatogramas de la muestra 100% contaminada, antes de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol (mes de septiembre/2009).

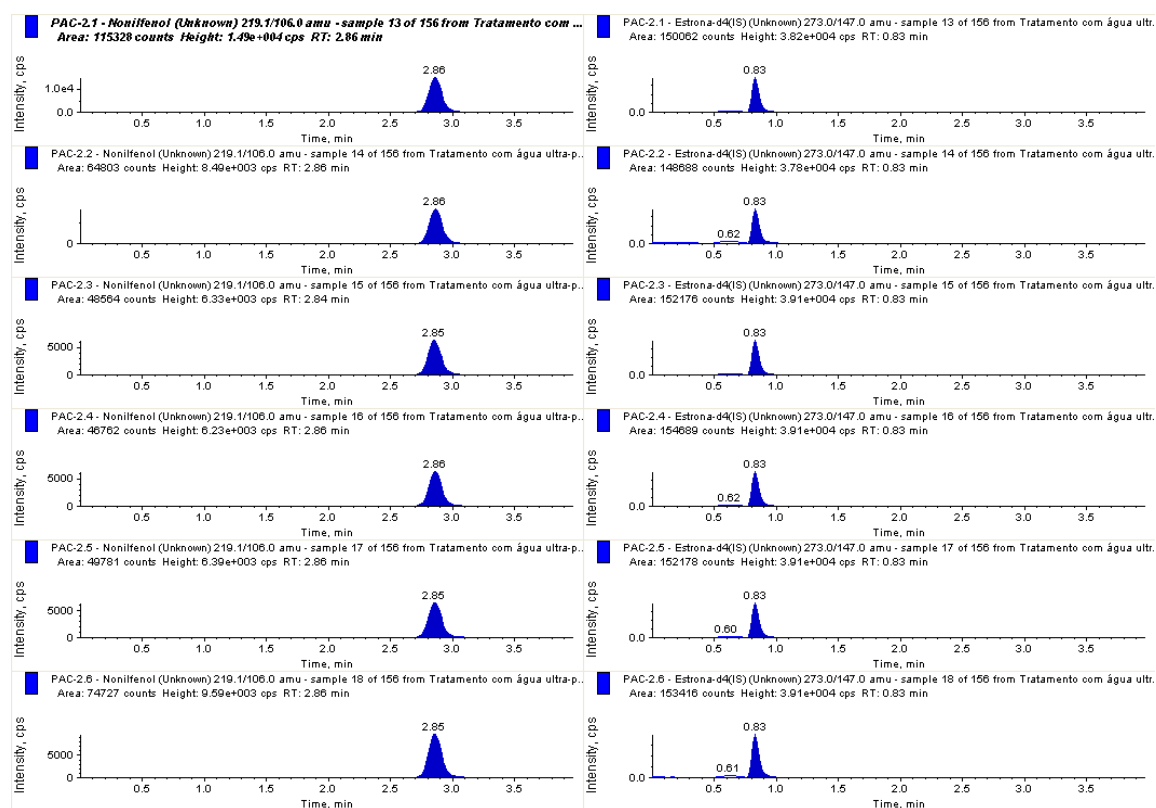


Figura A62 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el PAC (mes de septiembre/2009).

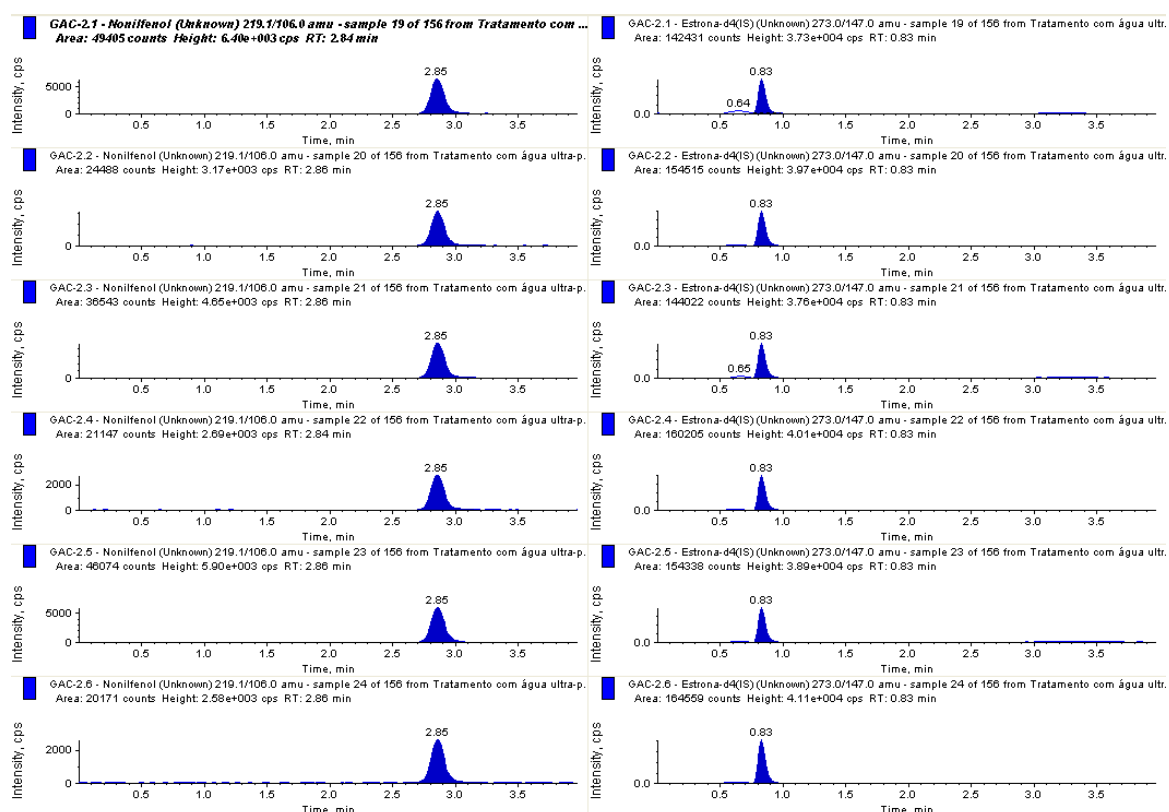


Figura A63 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el GAC (mes de septiembre/2009).

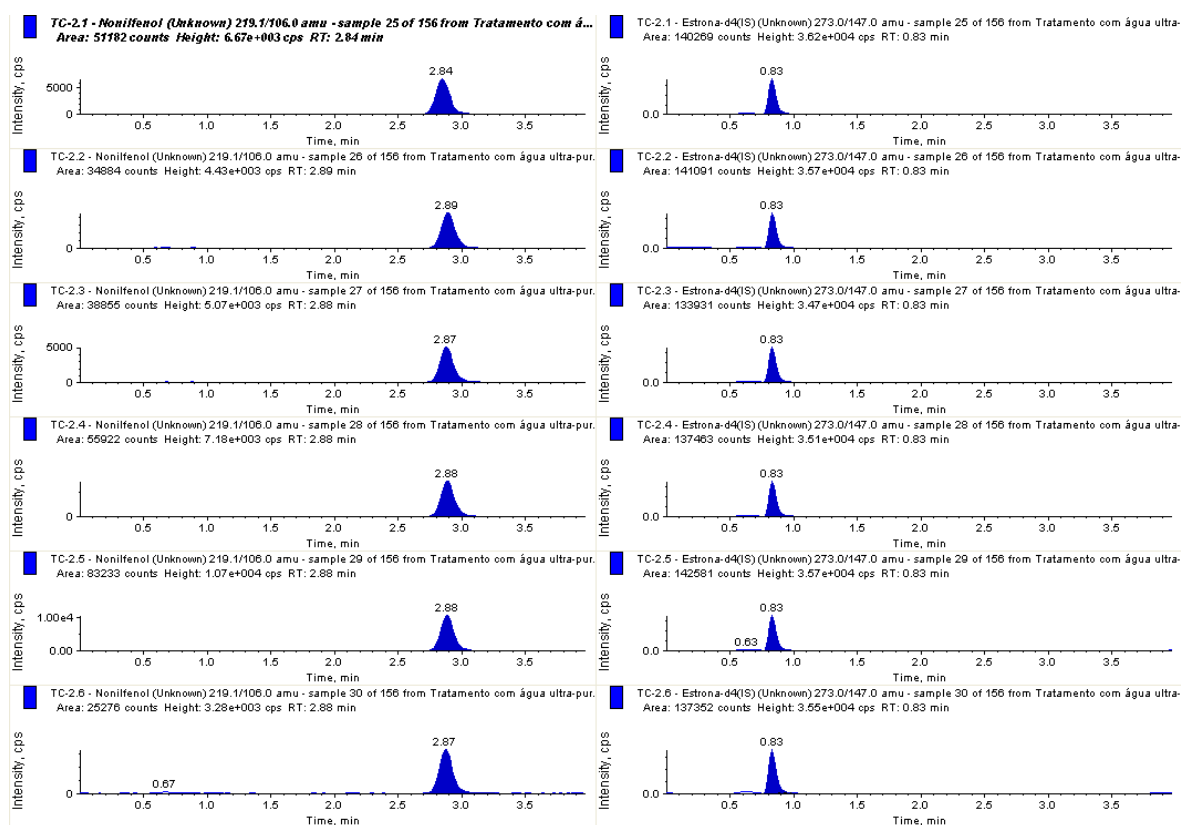


Figura A64 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el TC (mes de septiembre/2009).

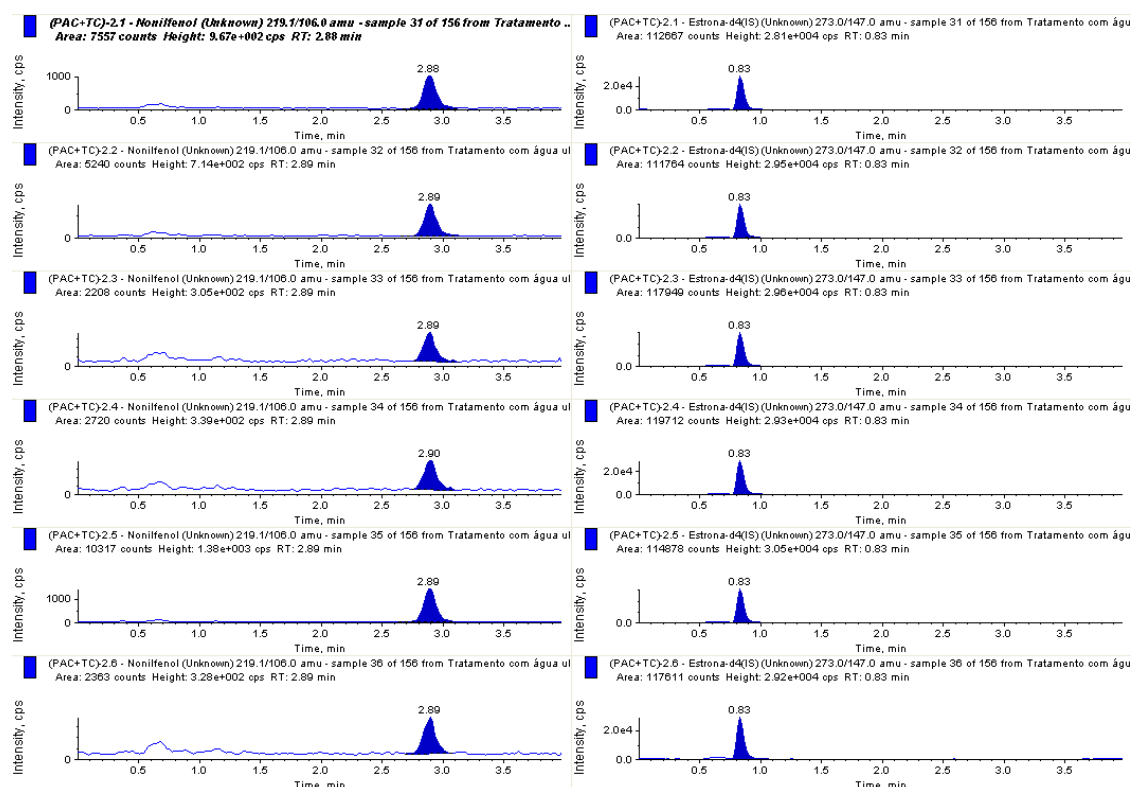


Figura A65 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + TC) (mes de septiembre/2009).

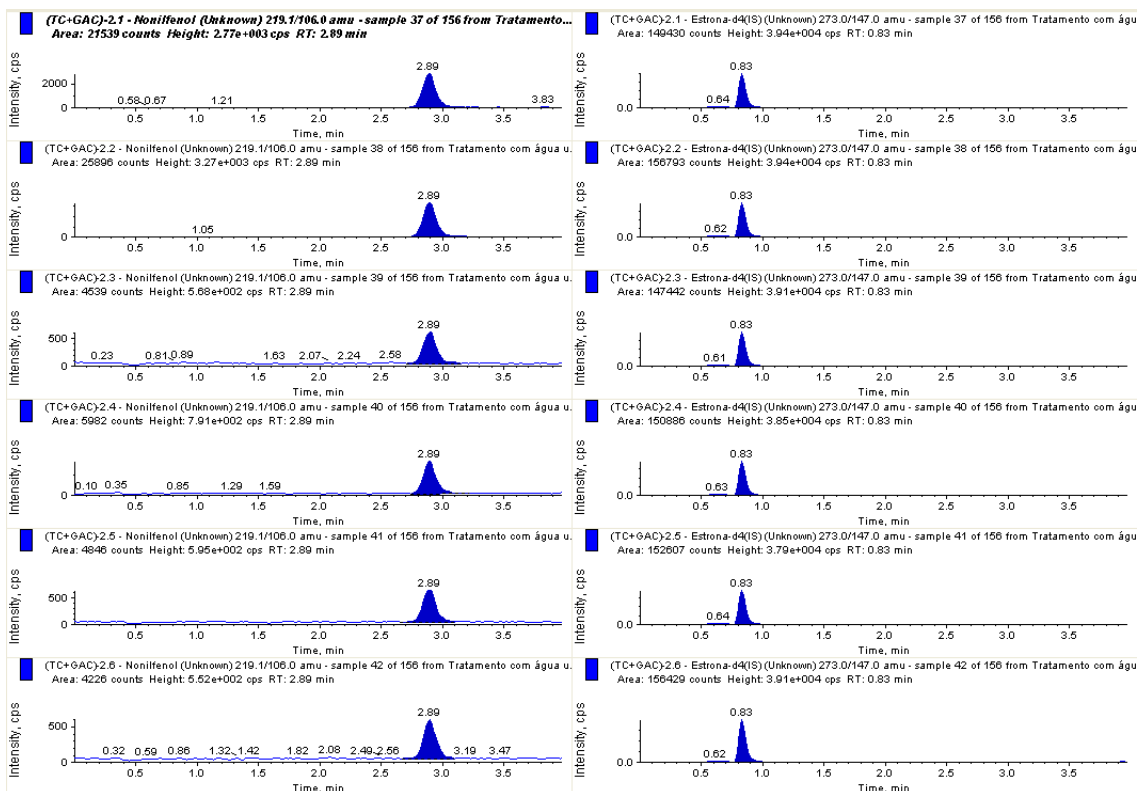


Figura A66 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + GAC) (mes de septiembre/2009).

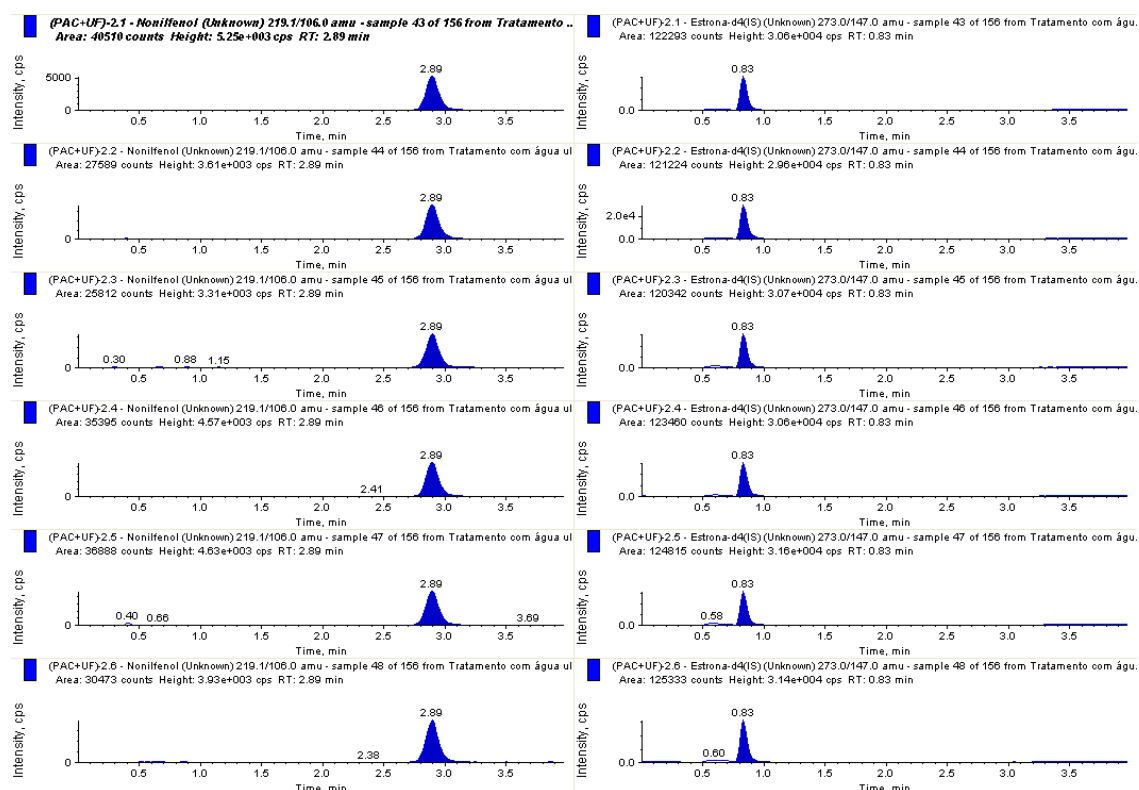


Figura A67 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF) (mes de septiembre/2009).

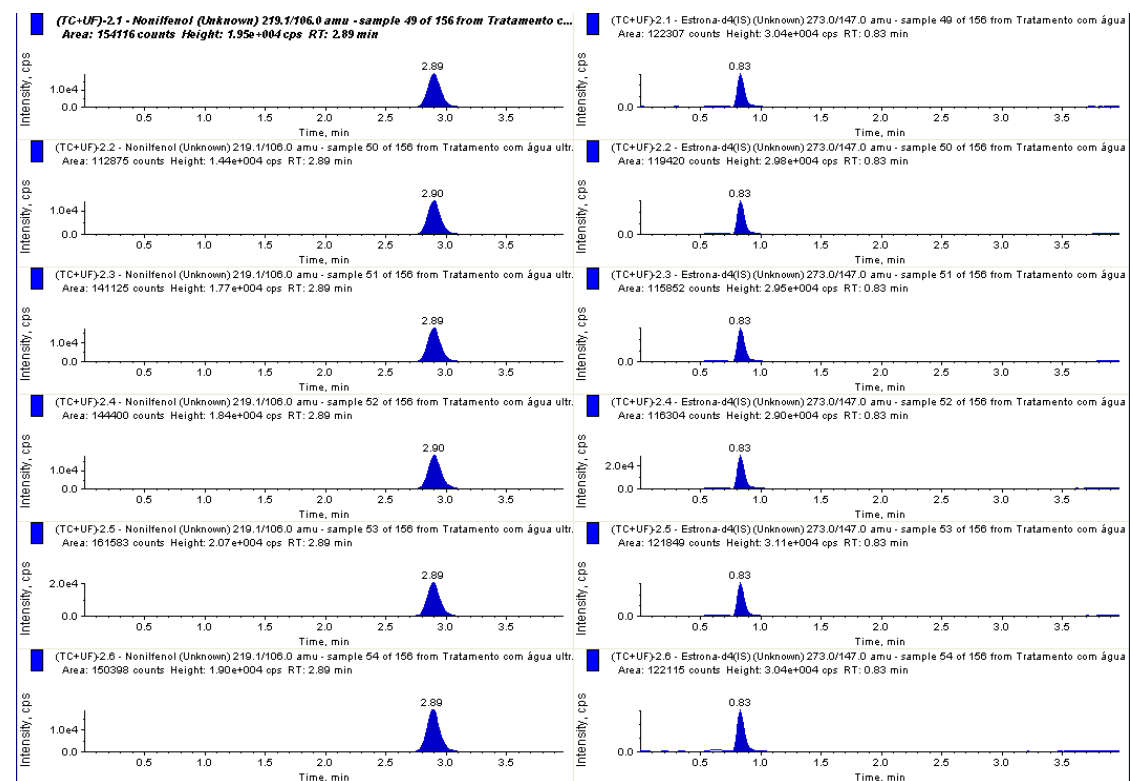


Figura A68 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF) (mes de septiembre/2009).

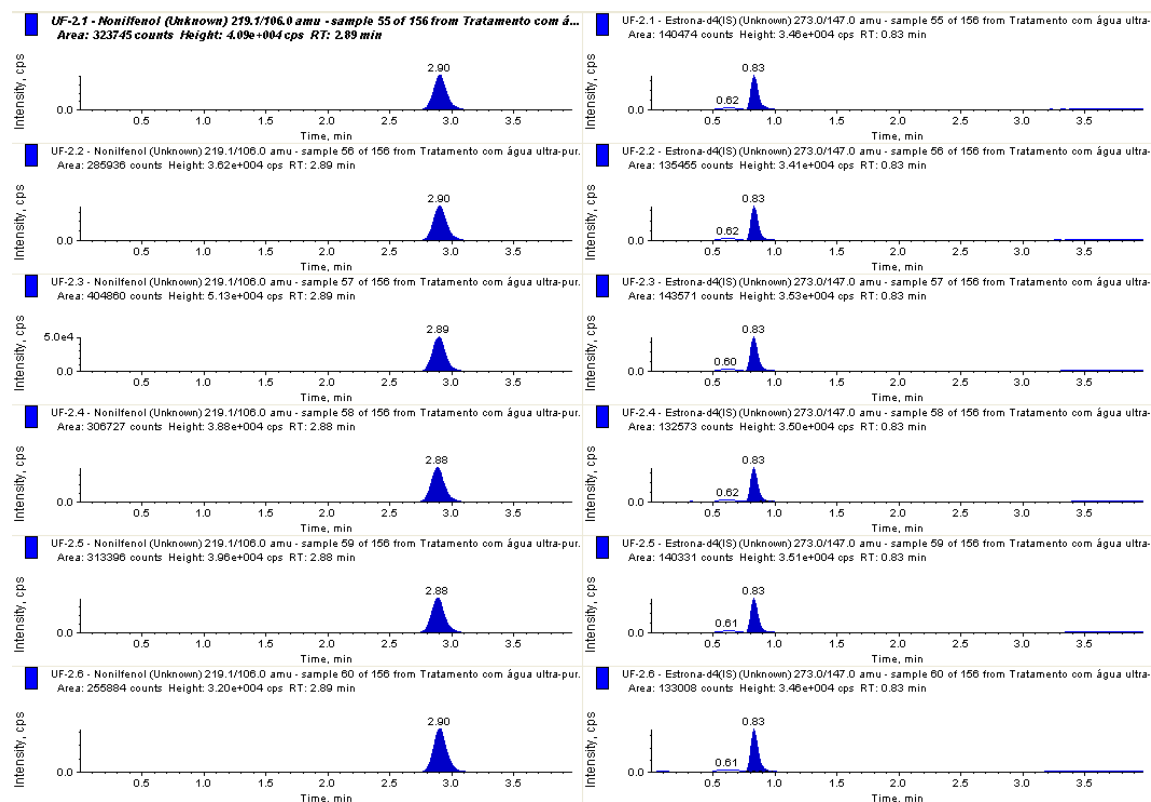


Figura A69 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la UF (mes de septiembre/2009).

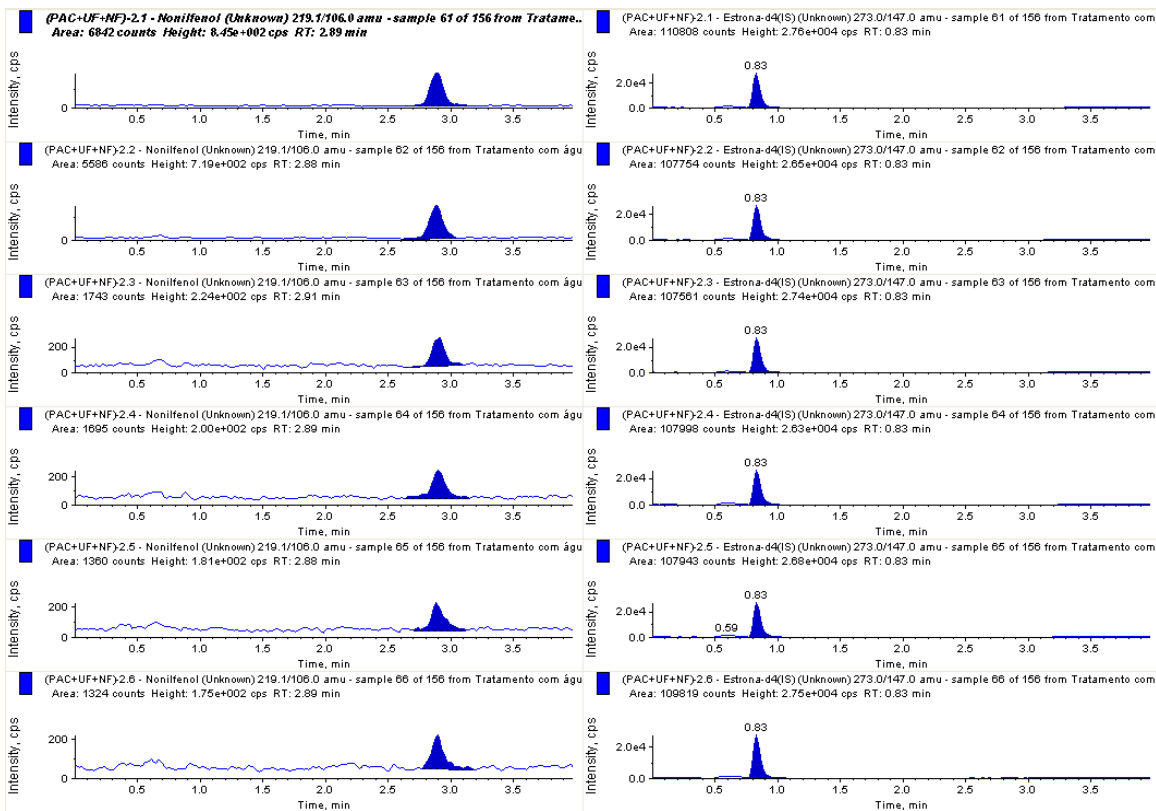


Figura A70 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (PAC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).

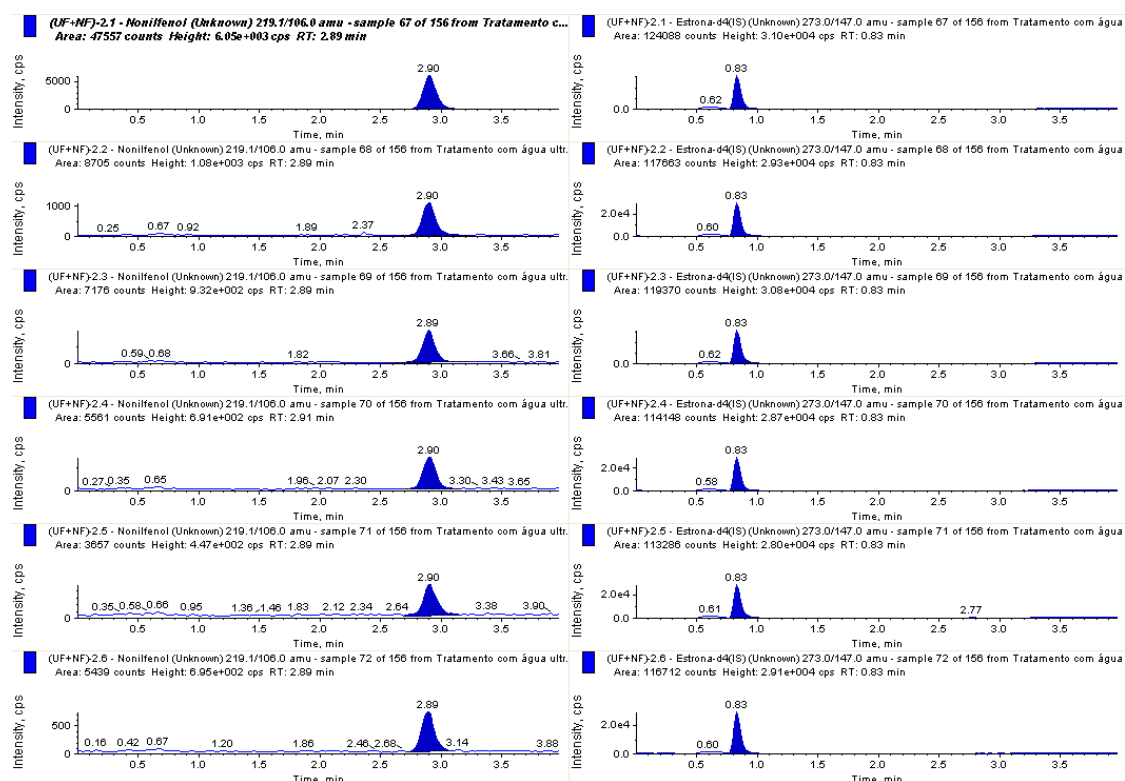


Figura A71 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando la (UF + NF) (mes de septiembre/2009).

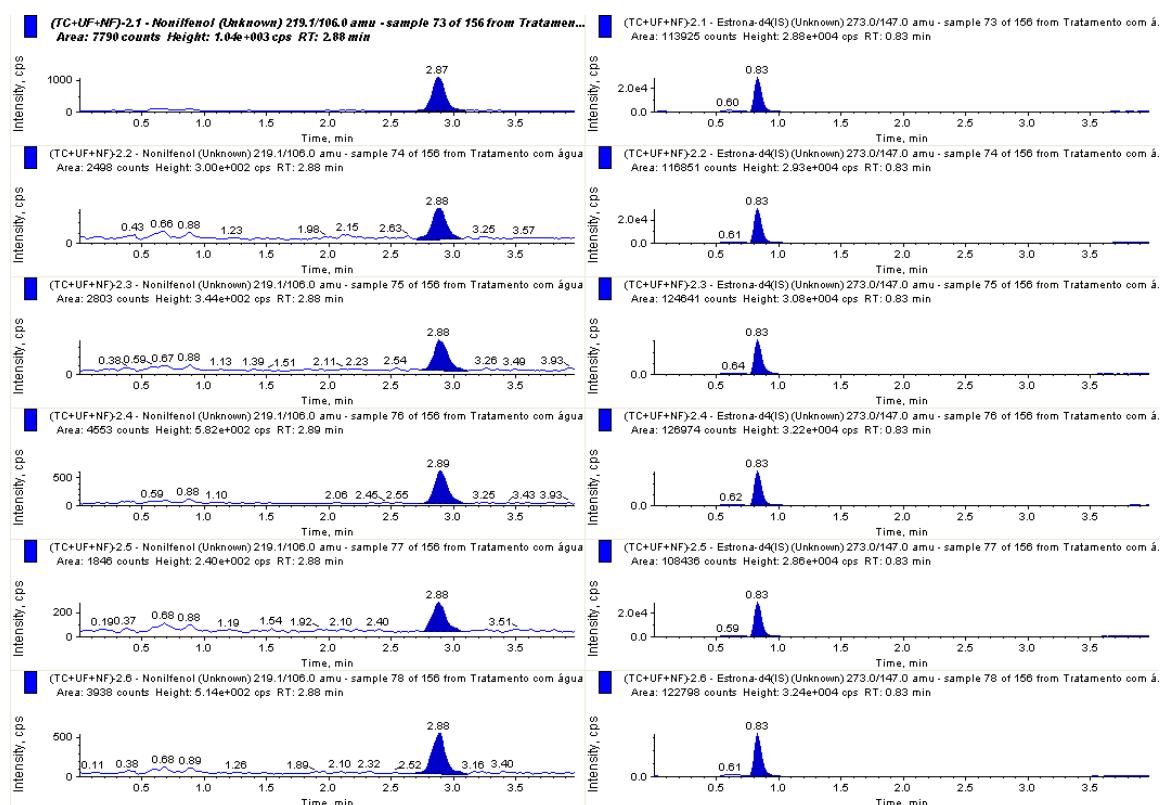


Figura A72 – Cromatogramas de los resultados de la segunda etapa de los tratamientos del agua superficial para eliminar el nonilfenol utilizando el (TC + UF + NF) (mes de septiembre/2009).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, NB-592 (1989). *Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público*. Rio de Janeiro, 19 p.
- 2 Agenson, K. O.; Oh, J. and Urase, T. (2003). Retention of a Wide Variety of Organic Pollutants by Different Nanofiltration/Reverse Osmosis Membranes: Controlling Parameters of Process. *Journal of Membrane Science*, Nº 225, p. 91 – 103.
- 3 Ahel, M.; Giger, W.; Molnar, E. and Ibric, S. (2000). Determination of Nonylphenol Polyethoxylates and Their Lipophilic Metabolites in Sewage Effluents by Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography and Fluorescence Detection. *Croatica Chemica Acta*, Nº 73, p. 209 – 227.
- 4 APE Reasearch Council (2004). EPA Proposes Water Quality Criteria for NP. *Alkylphenols Bulletin*. Alkylphenol & Ethoxylates Research Council, Washington, DC, 1 p.
- 5 APE Reasearch Council (2006). EPA Finalizes Nonylphenol Water Quality Criteria – Levels in US Waters Not a Cause for Concern. *Alkylphenols Bulletin*. Alkylphenol & Ethoxylates Research Council, Washington, DC. 2 p.
- 6 APE Research Council (1999). *The Endocrine Theory*. Revised in December 1999. at URL: www.aperc.org/docs/endocrineissue.html (consultado el 29/08/2007).
- 7 Aranda, M. (sin fecha). *Disruptores Endócrinos*. at URL: <http://disruptor.ugr.es/> (Consultado el 09/2004).
- 8 Arnal, J. M. A; Fernández, M. S.; Martín, G. V.; García, J. L.; Zafrilla, J. M. G.; Candela, J. I.; Peiró, F. and Martínez, T. (2002). Design and Construction of a Water Potabilization Membrane Facility and its Application to the Third World Countries. Preliminary Tests. *Desalination*, Vol. 145, p. 305 – 308.
- 9 Asano T.; Yoon, B. O., Hara, M. and Higuchi, A. (2004). *Concentration and Removal al of Endocrine Disruptors Through Hydrophbic Polymeric Membranes by Pervaporation*. Department of Applied Chemistry, Seikei University, Tokyo. at URL: <http://chgw.ch.seikei.ac.jp/higuchi/themes/pv.htm> (Consultado el 10/2004).
- 10 American Society for Testing and Materials – ASTM, D7065-06 (2007). *Standard Test Method for Determination of Nonylphenol, Bisphenol A, p-tert-Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate and Nonylphenol Diethoxylate in Environmental Waters by Gas Chromatography Mass Spectrometry*. Developed by subcommittee D19.06. Book of Standards, Vol. 11.02.
- 11 American Society for Testing and Materials – ASTM, D3860-98 (2003). *Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*, 3 p.

- 12 Ayuntamiento de Goiânia (2009). *Dados Gerais*. at URL: <http://www.goiania.go.gov.br/html/principal/Goiania/dadosgerais.shtml> (Consultado el 08/12/2009).
- 13 American Water Works Association - AWWA (1990). *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. McGraw-Hill, 4th ed, 1194 p.
- 14 American Water Works Association, American Society of Civil Engineers – AWWA, ASCE (1997). *Water Treatment Plant Design*. McGraw-Hill, 3rd ed., 806 p.
- 15 American Water Works Association, Research Foundation; Lyonnaise des Eaux; y Water Research Commission of South Africa – AWWARF, LdE y WRC (1998). *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana – Principios, Procesos y Aplicaciones*. McGraw-Hill Interamericana de España, S. A. U., traducido de la edición en inglés de Water Treatment Membrane Processes, 837 p.
- 16 Azevedo, D. de A.; Lacorte, S.; Viana, P. and Barceló, D. (2001). Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol-A in Surface Waters from Portugal. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 12, Nº 4, p. 532 – 537.
- 17 Barceló, D.; Rodrigues-Mozaz, S. and Alda, M. J. L. (2004). Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1045, p. 85 – 92.
- 18 Baronti, C.; Curini, R. D'Ascenzo, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A. and Samperi, R. (2000). Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, Nº. 24. p. 5059 – 5066.
- 19 Benijts, T.; Dams, R.; Günther, W.; Lambert, W. and De Leenheer, A. (2002). Analysis of Estrogenic Contaminants in River Water Using Liquid Chromatography Coupled to Ion Trap Based Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Nº 16, p. 1358 – 1364.
- 20 Benijts, T.; Dams, R.; Lambert, W. and De Leenheer, A. (2004). Countering Matrix Effects in Environmental Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry Water Analysis for Endocrine Disrupting Chemicals. at URL: www.elsevier.com/locate/chroma. *Journal of Chromatography A*, Nº 1029, p. 153 – 159.
- 21 Bennink, H. J. T. C. (2004). Are All Estrogens the Same? at URL: www.elsevier.com/locate/maturitas. *Maturitas The European Menopause Journal*, Nº 47, p. 269 – 275.

- 22 Berryman, D.; Houde, F.; DeBlois, C. and O'Shea, M. (2004). Nonylphenolic Compounds in Drinking and Surface Waters Downstream of Treated Textile and Pulp and Paper Effluents: a Survey and Preliminary Assessment of Their Potential Effects on Public Health and Aquatic Life. *Chemosphere*, No. 56, p. 247 – 255.
- 23 Betz Laboratories, Inc. (1991). *Betz Handbook of Industrial Water Conditioning*. 9ª ed., 391 p.
- 24 Bila, D. M. e Dezotti, M. (2007). Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. *Química Nova*, Vol. 30, Nº 3, p. 651 – 666.
- 25 Bispo, P. C. e Oliveira, L. G. (1998). Distribuição espacial de insetos aquáticos (ephemeroptera, plecoptera y trichoptera) em córregos de cerrado do Parque Ecológico de Goiânia, Estado de Goiás. *Séries Oecologia Brasiliensis*, Vol. V, PPGE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, p. 175 – 189.
- 26 Silva, E. I. (1990). *Boletim Goiano de Geografia*. Instituto de Química e Geociências – Departamento de Geografia. Universidade Federal de Goiás, Vol. 9/10, Nº 1/2, Jan/Dez 1989/1990. ISSN 0101-708X.
- 27 Bontje, D.; Hermens, J.; Vermeire, T. and Damstra, T. (2004). Integrated Risk Assessment: Nonylphenol Case Study. *International Programme on Chemical Safety; Report Prepared for the WHO/UNEP/ILO International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme; International Labour Organisation; World Health Organization*, Geneva, Switzerland. WHO/IPCS/IRA/12/04.
- 28 Boyce, N. (1997). Growing up too soon. *New Scientist* 2nd August, 5 p.
- 29 Boyd, G. R. and Grimm, D. A. (2001). Occurrence of Pharmaceutical Contaminants and Screening of Treatment Alternatives for Southeastern Louisiana. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Nº 948, p. 80 - 89.
- 30 Boyd, G. R.; Reemtsma, H.; Grimm, D. A. and Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of The Total Environment*, Vol. 311, Nº 1 – 3, 20/07/2003, p. 135 – 149.
- 31 Bratby, J. (2004). *Endocrine Disruptors in Water and Wastewater Treatment*. at URL: www.rmwea.org/tech_papers/misc/BratbyBRMWEA_%20EndocrineDisruptors2004.pdf (Consultado el 13/02/2005).
- 32 Braun, P.; Moeder, M.; Schrader, St.; Popp, P.; Kusch, P. and Engewald, W. (2003). Trace Analysis of Technical Nonylphenol, Bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in Wastewater Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Nº 988, p.41–51.

- 33 Bujan, L., Mansat, A., Pontonnier, F. and Mieusset, R. (1996). Time series analysis of sperm concentration in fertile men in Toulouse, France between 1977 and 1992. *British Medical Journal*, Vol. 312, p. 471 - 472.
- 34 Calabrese, E. J.; Baldwin, L. A.; Kostecki, P. T. and Potter, T. L. (1997). A Toxicologically Based Weight-of-Evidence Methodology for the Relative Ranking of Chemicals of Endocrine Disruption Potential. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 26, N° RT971115, p. 36 – 40.
- 35 Cargouët, M.; Perdiz, D.; Mouatassim-Souali, A.; Tamisier-Karolak, S. and Levi, Y. (2004). Assessment of River Contamination by Estrogenic compounds in Paris Área (France). *Science of the Total Environment*, N° 324, p. 55 - 66.
- 36 Castillo, M. and Barceló, D. (1997). Analysis of industrial effluents to determine endocrine-disrupting chemicals. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 16, N° 10, p. 574 - 583.
- 37 Castillo, M.; Martínez, E.; Ginebreda, A.; Tirapu, L. and Barceló, D. (2000). Determination of Non-Ionic Surfactants and Polar Degradation Products in Influent and Effluent Water Samples and Sludges of Sewage Treatment Plants by a Generic Solid-Phase Extraction Protocol. *Journal ©The Royal Society of Chemistry*. Analyst, N° 125, p. 1733 – 1739.
- 38 Commission of the European Communities - CEC (1999). *Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife*. Communication from the commission to the council and the European parliament, Brussels, 17.12.1999, COM (1999) 706 final.
- 39 Céspedes, R.; Petrovic, M.; Raldúa, D.; Saura, U.; Pina, B.; Lacorte, S.; Viana, P. and Barceló, D. (2004). Integrated Procedure for Determination of Endocrine-Disrupting Activity in Surface Waters and Sediments by Use of the Biological Technique Recombinant Yeast Assay and Chemical Analysis by LC-ESI-MS. *Anal Bioanal Chem*, N° 378, p. 697 – 708.
- 40 Chang, S.; Waite, T. D.; Schäfer, A. I. and Fane, A. G. (2002). Adsorption of Trace Steroid Estrogens to Hydrophobic Hollow Fibre Membranes. *Desalination*, N° 146, p. 381 – 386.
- 41 Chang, S.; Waite, T. D.; Ong, P. E. A.; Schäfer, A. I. and Fane, A. G. (2004). Assessment of Trace Estrogenic Contaminants Removal by Coagulant Addition, Powdered Activated Carbon Adsorption and Powdered Activated Carbon/Microfiltration Processes. *Journal of Environmental Engineering © ASCE*, Vol. 130, N° 7, p. 736 – 742.
- 42 Choi, K. J.; Kim, S. G. ; Kim, C. W. and Kim, S. H. (2005). Effects of Activated Carbon Types and Service Life on Removal of Endocrine Disrupting Chemicals: Amitrol, Nonylphenol, and Bisphenol-A. *Chemosphere*, N° 58, p. 1535 – 1545.

- 43 Chow, T. M.; Daniels, B. and Piwoni, M. (2000). Analysis of Surfactants in Industrial Cleaners to Support Membrane Ultrafiltration Treatment Evaluations. *American Laboratory*, p. 96 – 97.
- 44 Coille, I.; Reder, S.; Bucher, S. and Gauglitz, G. (2002). Comparison of two fluorescent immunoassay methods for the detection of endocrine disrupting chemicals in water. *Biomolecular Engineering*, N° 18, p. 273 – 280.
- 45 Comerton, A. M.; Andrews, R. C.; Bagley, D. M. and Yang, P. (2007). Membrane Adsorption of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceutically Active Compounds. *Journal of Membrane Science*, N° 303, p. 267 – 277.
- 46 Comisión de las Comunidades Europeas (1999). Comunicación de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo – Estrategia Comunitaria en Materia de Alteradores Endocrinos (Sustancias de las que se sospecha interfieren en los sistemas hormonales de seres humanos y animales). *COM(1999)706 final*. Bruselas, 17.12.1999, 33 p.
- 47 Commission of The European Communities (2006). *Directive of The European Parliament and of the Council on Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy and Amending Directive 2000/60/EC*. Presented by the Commission, Brussels, 17.7.2006 (COM(2006) 398 final, SEC(2006) 947), 25 p.
- 48 Crespi, M. (2006). Tecnologías de Membrana (BRM) Aplicadas a la Depuración Biológica. *Seminário Gestão Integral de Efluentes Líquidos Industriais*, 12 – 14/09/2006, ALCOY, 19 p.
- 49 Dachs, J., Van Ry, D. A. and Eisenreich, S. J. (1999). Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson river estuary. *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, p. 2676 - 2679.
- 50 Davis, D. L., Gottlieb, M. B. and Stampnitzky, J. R. (1998). Reduced ratio of male to female births in several industrial countries: A sentinel health indicator? *Journal of the American Medical Association*, Vol. 279, N° 13, p. 1018 - 1023
- 51 Degrémont (1979). *Manual Técnico del Agua*. 4ª Edición Española, Francia, 1.216 p.
- 52 Decisión nº 2455/2001/CE. *Lista de Sustancias Prioritarias en el Ámbito de la Política de Aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE*. Parlamento Europeo y el Consejo. Publicado en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas el 15/12/2001, p. L331/1 – L331/5.
- 53 Di Bernardo, L. (1993). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Vol. 1, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil, 496 p.
- 54 Di Bernardo, L. e Dantas, A. Di B. (2005). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. Vol. 2, 2nd ed, RiMa Editora, São Carlos, Brasil, 792 p.

- 55 Di Bernardo, L. (2003). *Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta*. ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 486 p.
- 56 Di Bernardo, L.; Di Bernardo A. e Filho, P. L. C. (2002). *Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*. RiMa Editora, São Carlos, Brasil, 237 p.
- 57 Di Corcia, A.; Costantino, A.; Crescenzi, C.; Marinoni, E. and Samperi, R. (1998). Characterization of recalcitrant intermediates from the biotransformation of the branched alkyl side chain of nonylphenol ethoxylate surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, p. 2401-2409.
- 58 Dias, A. M.; Tejerina-Garro, F. L.; Moreno, V. A.; Santana, A. O. e Melo, T. L. (2007). Caracterização da Ictiofauna dos Córregos Pedreira e Descoberto da Sub-Bacia do Ribeirão João Leite, Goiás, Brasil. *Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil*, 23 a 28 de Setembro de 2007, Caxambu – MG, 2 p.
- 59 Díaz-Cruz, M. S.; López de Alda, M. J.; López, R. and Barceló, D. (2003). Determination of estrogens and progestogens by mass spectrometric techniques (GC/MS, LC/MS and LC/MS/MS). *Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 38, p. 917 – 923.
- 60 Díaz-Ferrero, J. and Rodríguez-Larena, M. C. (1997). Bioanalytical Methods Applied to Endocrine Disrupting Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. A Review. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 16, Nº 10, p. 563 – 573.
- 61 Directiva 98/83/CE de 3 de noviembre de 1998. *Calidad de las Aguas Destinadas al Consumo Humano*. Consejo de la Unión Europea. Publicada en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas en 05.12.199, p. L330/32 – L330/54.
- 62 Directiva 2000/60/CE de 23 de octubre de 2000. *Establece un Marco Comunitario de Actuación en el Ámbito de la Política de Aguas*. Parlamento Europeo y el Consejo. Publicado en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas el 22/12/2000, p. L327/1 – L327/72.
- 63 Directiva 2000/60/EC de 17 de julio de 2006. *Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy and Amending Directive*. Commission of the European Communities, COM(2006) 398 final, SEC(2006) 947, Brussels, 25 p.
- 64 Directiva 2008/105/CE de 16 de diciembre de 2008. *Normas de Calidad Ambiental en el Ámbito de la Política de Aguas, por la que se Modifican y Derogan Ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se Modifica la Directiva 2000/60/CE*. Parlamento Europeo y el Consejo. Publicada en el Diario Oficial de la Unión Europea el 24/12/2008, p. L348/84 – L348/97.
- 65 Dodds, E. C. and Lawson, W. (1938). Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. *Proc. Royal Soc.*

Lon. B., Vol. 125, p. 222 - 232.

- 66 EA (1997). *The Identification and Assessment of Oestrogenic Substances in Sewage Treatment Works Effluents*. Environment Agency, The Stationery Office, London. ISBN 0113101244.
- 67 Elias, B. e Van Cleef, J. (1998). Separación por Membrana para Tratamiento de Agua Residual. *High-shear Membrane Separation for Process and Wastewater Treatment*, p. 94 – 104.
- 68 ENDS (1999b). Industry glimpses new challenges as endocrine science advances. *ENDS Report* 290, p. 26 - 30.
- 69 ENDS (1999c). Plastics contaminate tap water with hormone disrupters. *ENDS Report* 293, p. 4 - 5.
- 70 EURACHEM Guide (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. This document has been developed by a EURACHEM Working Group from a draft originally produced by LGC. UK Department of Trade and Industry as part of the National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM) Programme. Copyright © LGC (Teddington) Ltd., 61 p.
- 71 Fariñas, M. y Malfeito, J. (2005). El Consumo Energético en el Empleo de Membranas. *Ponencia de la Jornada Técnica 59: Tecnología de Membranas, una Herramienta con Futuro*, Salón ECOMED-POLLUTEC, 9 p.
- 72 Fernandes, R. e Bresaola Junior, R. (2009). Estudos de Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de Águas para Abastecimento, Utilizando Dióxido de Cloro, Hipoclorito de Sódio, Carvão Ativado em Pó (CAP) e Tratamento Físico-Químico. *25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental da ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental)*, 10 p.
- 73 Fernández, E.; Benito, J. M.; Pazos, C. and Coca, J. (2005). Ceramic Membrane Ultrafiltration of Anionic and Nonionic Surfactant Solutions. *Journal of Membrana Science*, N° 246, p. 1 – 6.
- 74 Friends of the Earth (1995). *The Effect of Environmental Oestrogens on Wildlife*. Industry and Pollution Campaign Briefing Sheet. London.
- 75 Fujii, K.; Urano, N.; Kimura, S.; Nombra, Y. and Karube, I. (2000). Microbial Degradation of Nonylphenol in Some Aquatic Environments. *Fisheries Science*, N° 66, p. 44 – 48.
- 76 Fukuhara, T.; Iwasaki, S.; Kawashima, M.; Shinohara, O. and Abe, I. (2006). Adsorbability of Estrone and 17 β -Estradiol in Water onto Activated Carbon. *Water Research*, N° 40, p. 241 – 248.

- 77 García, R. D. (2001). *Hipospadias*. at URL: <http://www.saludinfantil.com/hipospadias.htm>, Copyright©2001. Reservados todos los derechos, fecha de actualización: 2004 (Consultado el enero/2005).
- 78 García, R. D. (2002). *Criptorquidia*. at URL: <http://www.saludinfantil.com/criptorquidia.htm>, Copyright©2002. Reservados todos los derechos. Fecha de actualización: 2004 (Consultado el enero/2005).
- 79 Gomes, R. L.; Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2003). Determination of Endocrine Disrupters in Sewage Treatment and Receiving Waters. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, N° 10, p. 697 – 707.
- 90 Göröc, S. (2004). Recent Advances in the Análisis of Steroid Hormones and Related Drugs. *Analytical Sciences*, Vol. 20, p. 767 – 782.
- 91 Green, J. M. (1996). A Practical Guide to Analytical Method Validation. *Analytical Chemistry*, N° 68, p. 305A – 309A.
- 92 Guidance for Industry (2001). *Bioanalytical method Validation*. This guidance has been prepared by the Biopharmaceutics Coordinating Committee in the Center for Drug Evaluation and Research (CDER) in cooperation with the Center for Veterinary Medicine (CVM) at the Food and Drug Administration, 22 p.
- 93 Gutendorf, B. and Westendorf, J. (2001). Comparison of an Array of in Vitro Assays for the Assessment of the Estrogenic Potential of Natural and Synthetic Estrogens, Phytoestrogens and Xenoestrogens. *Toxicology*, N° 166, p. 79 – 89.
- 94 Harris, D. C. (2001). *Análise Química Quantitativa*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 5ª Ed., 862 p.
- 95 Heisterkamp, I.; Gandrass, J. and Ruck, W. (2004). Bioassay-Directed Chemical Análisis Utilizing LC-MS: a Tool for Identifying Estrogenic Compounds in Water Samples? *Anal Bioanal Chem*, N° 378, p. 709 – 715.
- 96 Herman-Giddens, M. E.; Slora, E. J.; Wasserman, R. C.; Bourdony, C. J.; Bhapkar, M. V.; Koch, G. G. and Hasemeier, C. M. (1997). Secondary sexual characteristics and menses in young girls seen in office practice: A study from the pediatric research in office settings network. *Pediatrics*, Vol. 99, N° 4, p. 505 - 512.
- 97 Hernández-Rodríguez, G.; Zumbado, M.; Luzardo, O. P.; Monterde, J. G.; Blanco, A. and Boada, L. D. (2006). Multigenerational Study of the Hepatic Effects Exerted by the Consumption of Nonylphenol- and 4-octylphenol-Contaminated Drinking Water in Sprague-Dawley Rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology* (ENVTOX-907), doi: 10.1016/j.etap.2006.07.004.
- 98 Houde, F.; DeBlois, C. and Berryman, D. (2002). Liquid Chromatographic – Tandem Mass Spectrometric Determination of Nonylphenol Polyethoxylates and Nonylphenol and Nonylphenol Carboxylic Acids in Surface Water. *Journal of Chromatography A*, N° 961, p. 245 – 256.

- 99 Hu, J. Y.; Jin, X. and Ong, S. L. (2007). Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry. *Journal of Membrane Science*, Vol. 302, p. 188 – 196.
- 100 Hussain, A. A.; Abashar, M. E. E. and Al-Mutaz, I. S. (2007). Influence of Ion size on the Prediction of Nanofiltration Membrane Systems. *Desalination*, N° 214, p. 150 – 166.
- 101 ICH Harmonised Tripartite Guideline (2005). Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1). *International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*, 13 p.
- 102 IEH (1995). *Environmental oestrogens: Consequences to human health and wildlife*. Institute for Environment and Health, University of Leicester, Leicester, UK, 107 p.
- 103 Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO (2003). *Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 35 p.
- 104 Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO (2005). *Critérios para Validação de Métodos de Ensaio. Norma N° NIE-DIMEL-064*, 2 p.
- 105 Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC (2003). *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. European Commission, 22 p.
- 106 Irvine, S.; Cawood, E.; Richardson, D.; MacDonald, E. and Aitken, J. (1996). Evidence of deteriorating semen quality in the United Kingdom: birth cohort study in 577 men in Scotland over 11 years. *British Medical Journal*, Vol. 312, p. 467 - 471.
- 107 Instituto Sindical de Trabajo Ambiente y Salud - ISTAS (sin fecha). *Curso de Introducción a los Disruptores Endocrinos*. at URL: <http://www.istas.net/web/abreenlace.asp?idenlace=176> (Consultada el septiembre de 2004).
- 108 International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (2002). Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis. IUPAC Technical Report, prepared for publication by Thompson, M.; Ellison, S. L. R. and Wood, R. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, N° 5, p. 835 – 855.
- 109 Iwasaki, S.; Fukuhara, T.; Abe, I.; Yanagi, J.; Mouri, M.; Iwashima, Y.; Tabuchi, T. and Hinohara, O. (2002). Adsorption of Alkylphenols onto Microporous Carbons Prepared from Coconut Shell. *Synthetic Metals*, N° 125, p. 207 – 211.
- 110 Jeannot, R.; Sabik, H.; Sauvard, E.; Dagnac, T. and Dohrendorf, K. (2002). Determination of Endocrine-Disrupting Compounds in Environmental Samples

- Using Gas and Liquid Chromatography UIT Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, N° 974, p. 143 – 159.
- 111 Jensen, T. K.; Toppari, J.; Keiding, N. and Skakkebaek, N. E. (1995). Do environmental estrogens contribute to the decline in male reproductive health? *Clinical Chemistry*, Vol. 41, p. 1896 - 1901.
- 112 Jobling, S. and Sumpter, J. P. (1993). Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish - An in-vitro study using rainbow-trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.*, Vol. 27, p. 361 - 372.
- 113 Jobling, S.; Reynolds, T.; White, R.; Parker, M. G. and Sumpter, J. P. (1995). A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including Some Phthalate Plasticizers, Are Weakly Estrogenic. *Environ. Health Perspect*, N° 103, p. 582 - 587.
- 114 Jobling, S.; Casey, D.; Rodgers-Gray, T.; Oehlmann, J.; Schulte-Oehlmann, U.; Pawlowski, S.; Baunbeck, T.; Turner, A. P. and Tyler, C. R. (2004). Comparative Responses of Molluscs and Fish to Environmental Estrogens and an Estrogenic Effluent. *Aquatic Toxicology*, N° 66, p. 207 – 222.
- 115 Johnson, A. C.; Aerni, H. –R.; Gerritsen, A.; Gibert, M.; Giger, W.; Hylland, K.; Jürgens, M.; Nakari, T.; Pickering, A.; Suter, M. J. –F.; Svenson, A. and Wettstein, F. E. (2005). Comparing Steroid Estrogen, and Nonylphenol Content Across a Range of European Sewage Plants With Different Treatment and Management Practices. *Water Research*, N° 39, p. 47 – 58.
- 116 Johnson, A. C. and Sumpter, J. P. (2001). Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. Critical Review. © 2001 American Chemical Society. *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, N° 24, p. 4696 – 4703.
- 117 Judd, S. and Jefferson, B. (2003). *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-Use*. Published by Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington Oxford OX5 1GB, UK, 291 p.
- 118 Kanda, R. (2003). *Endocrine Disrupting Compounds, Detection Limits and Measurement Quality*. WRC-NSF, 31 p.
- 119 Kavlock, R. J.; Daston, G. P.; DeRosa, C.; Fenner-Crisp, P.; Gray, L. E.; Kaattari, S.; Lucier, G.; Luster, M.; Mac, M. J.; Maczka, C.; Miller, R.; Moore, J.; Rolland, R.; Scott, G.; Sheehan, D. M.; Sinks, T. and Tilson, H. A. (1996). Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: A report of the U.S. EPA-sponsored workshop. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 104 Suppl. 4, p. 715 - 740.
- 120 Kawamura, S. (2000). *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. 2nd ed. ISBN 0-471-35093-1, John Wiley & Sons, Inc., 720 p.

- 121 Kaya, Y.; Aydiner, C.; Barlas, H. and Keskinler, B. (2006). Nanofiltration of Single and Mixture Solutions Containing Anionics and Nonionic Surfactants Below Their Critical Micelle Concentrations (CMCs). *Journal of Membrane Science*, N° 282, p. 401 – 412.
- 122 Kazakevich, Y. and McNair, H.M. (1996). *Basic Liquid Chromatography*. at URL: http://hplc.chem.shu.edu/NEW/HPLC_Book/ (Consultado el 15/02/2005).
- 123 Kim, H.; Choi, J. and Takizawa, S. (2007). Comparison of Initial Filtration Resistance by Pretreatment Processes in the Nanofiltration for Drinking Water Treatment. *Separation and Purification Technology*, N° 56, p. 354 – 362.
- 124 Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, In S.; Vanderford, B. J. and Snyder, S. A. (2007). Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking and Waste Waters. *Water Research* N° 41. Copyright © 2006 Elsevier Ltd All Rights Reserved, p. 1013 – 1021.
- 125 Kimura, k.; Amy, G.; Drewes, J. E.; Heberer, T.; Kim, T. and Watanabe, Y. (2003). Rejection of Organic Micropollutants (Disinfection by-Products, Endocrine Disrupting Compounds, and Pharmaceutically Active Compounds) by NF/RO Membranes. *Journal of Membrane Science*, N° 227, p. 113 – 121.
- 126 Koenig, B. G.; Hao, C.; Croley, T. R. and March, R. E. (2000). Mass Spectrometric Study of Persistent acid Metabolites of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants. *Journal of Mass Spectrometry*, N° 35, p. 818 - 830.
- 127 Koh, Y. K. K.; Chiu, T. Y.; Boobis, A.; Cartmell, E.; Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2008). Treatment and Removal Strategies for Estrogens from Wastewater. *Environmental Technology*, Vol. 29, p. 245 – 267.
- 128 Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B. and Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999 – 2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, N° 6, p. 1202 – 1211.
- 129 Kuramitz, H.; Saitoh, J.; Hattori, T. and Tanaka S. (2002). Electrochemical Removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode. Copyright 2002 Elsevier Science Ltd. Doi: 10.1016/S0043-1354(02)00040-4. *Water Research*, Vol. 36, N° 13, p. 3323 – 3329.
- 130 Laganá, A.; Bacaloni, A.; De Leva, I.; Faberi, A.; Fago, G. and Marino, A. (2004). Analytical Methodologies for Determining the Occurrence of Endocrine Disrupting Chemicals in Sewage Treatment Plants and Natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, N° 501, p. 79 – 88.
- 131 Lancet (1995). Editorial: Male reproductive health and environmental oestrogens. *The Lancet* 345, p. 933 - 935.

- 132 Lee, B.; Kamata, M.; Akatsuka, Y.; Takeda, M.; Ohno, K.; Kamei, T. and Magara, Y. (2004). Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. *Water Research*, Vol. 38, Nº 3, p. 733 – 739.
- 133 Leite, F. (2002). *Validação em Análise Química*. 4ª ed. Campinas: Átomo, 278 p.
- 134 Li, Z.; Wang, S.; Lee, N. A.; Allan, R. D. and Kenndy, I. R. (2004). Development of a Solid-Phase Extraction-Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Method for the Determination of Estrone in Water. *Analytica Chimica Acta*, Nº 503, p. 171 – 177.
- 135 Liu, R.; Zhou, J. L. and Wilding, A. (2004). Microwave-Assisted Extraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Endocrine Disrupting Chemicals in River Sediments. *Journal of Chromatography A*, Nº 1038, p. 19 – 26.
- 136 López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2000). Determination of Steroid Sex Hormones and Related Synthetic Compounds Considered as Endocrine Disrupters in Water by Liquid Chromatography-Diode Array Detection-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Nº 892, p. 391 – 406.
- 137 López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2001). Determination of Steroid Sex Hormones and Related Synthetic Compounds Considered as Endocrine Disrupters in Water by Fully Automated on-line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Diode Array Detection. *Journal of Chromatography A*, Nº 911, p. 203 – 210.
- 138 López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2001). Review of Analytical Methods for the Determination of Estrogens and Progestogens in Waste Waters. *Fresenius J Anal Chem*, Nº 371, p. 437 – 447.
- 139 López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2001). Use of Solid-Phase Extraction in Various of Its Modalities for Sample Preparation in the Determination of Estrogens and Progestogens in Sediment and Water. *Journal of Chromatography A*, Nº 938, p. 145 – 153.
- 140 López de Alda, M. J.; Díaz-Cruz, S.; Petrovic, M. and Barceló, D. (2003). Liquid Chromatography-(Tandem) Mass Spectrometry of Selected Emerging Pollutants (Steroid Sex Hormones, Drugs and Alkylphenolic Surfactants) in the Aquatic Environment. *Journal of Chromatography A*, Nº 1000, p. 503 – 526.
- 141 Machado, L. S. M. e Santos, C. R. A. (2006). Avaliação do Nível de Contaminação da Água em um sistema Lótico de Cerrado e sua Relação com Alguns Fatores Abióticos. *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental da ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 11 p.
- 142 Mao, L.; Sun, C.; Zhang, H.; Li, Y. and Wu, D. (2004). Determination of Environmental Estrogens in Human Urine by High Performance Liquid Chromatography After Fluorescent Derivatization With p-Nitrobenzoyl Chloride. *Analytica Chimica Acta*, Nº 522, p. 241 – 246.

- 143 Marcomini, A.; Pojana, G.; Patrolecco, L. and Capri, S. (1998). Determination of Nonionic aliphatic and Aromatic Polyethoxylated Surfactants in Environmental Aqueous Samples. *Analysis*, N° 26, p. 64 – 69.
- 144 Masschelein, Willy J. (1992). *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. ISBN 0-8247-8678-5, 637 p.
- 145 Mayo, B. B. (2005). Posibilidades de Racionalizar y Optimizar la Osmosis Inversa”. Ponencia de la Jornada Técnica 59: Tecnología de Membranas, una Herramienta con Futuro, *Salón ECOMED-POLLUTEC*, 16 p.
- 146 Medical Research Council (1995). *IEH Assessment on Environmental Oestrogens: Consequences to Human Health and Wildlife*. Institute for Environment and Health, University of Leicester, 107 p.
- 147 Mendes, J. J. A. (2002). The Endocrine Disrupters: a Major Medical Challenge. *Food and Chemical Toxicology*, N° 40, p. 781 – 788.
- 148 Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. Revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering, 1819 p.
- 149 Meylan, S.; Hammes, F.; Traber, J.; Salhi, E.; von Gunten, U. and Pronk, W. (2007). Permeability of Low Molecular Weight Organics Through Nanofiltration Membranes. *Water Research*, N° 41, p. 3968 – 3976.
- 150 Miller, J. N. and Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. British Library Cataloguing-in-Publication Data. Pearson Prentice Hall, 268 p.
- 151 Miyamoto, N.; Tanaka, H.; Tamamoto, H. and Komori, K. (2002). Fractionation Method for Estimating the Cause of Estrogen-Like Activity in Sewage. *WEFTEC2002*, 9 p.
- 152 Mouatassim-Souali, A.; Tamisier-Karolak, S. L.; Perdiz, D.; Cargouet, M. and Levi, Y. (2003). Validation of a Quantitative Assay Using GC/MS for Trace Determination of Free and Conjugated Estrogens in Environmental Water Samples. *Journal of Separation Science*, N° 26, p. 105 – 111.
- 153 Mueller, G. C. and Kim, U.-H. (1978). Displacement of estradiol from estrogen receptors by simple alkyl phenols. *Endocrin.*, N° 102, p. 1429 - 1435.
- 154 Mulero, R. (2005). Tecnología de Membranas Cerámicas: Origen y Materiales Empleados. Ponencia de la Jornada Técnica 59: Tecnología de Membranas, una Herramienta con Futuro, *Salón ECOMED-POLLUTEC*.
- 155 Neto, B. B. (2007). *Como Fazer Experimentos*. Editora Unicamp, 401 p.

- 156 Nevskaiia, D. M. and Guerrero-Ruiz, A. (2001). Comparative Study of the Adsorption from Aqueous Solutions and the Desorption of Phenol and Nonylphenol Substrates on Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, Nº 234, p. 316 – 321.
- 157 Nghiem, L. D.; Schäfer, A. I. and Waite, T. D. (2002). Adsorptive interactions between membranes and trace constaminants. *Desalination*, Nº 147, p. 269 - 274.
- 158 Nghiem, L. D.; Manis, A.; Soldenhoff, K. and Schäfer, A. I. (2004). Estrogenic Hormone Removal from Wastewater Using NF/RO Membranes. *Journal of Membrane Science*, Nº 242, p. 37 – 45.
- 159 Nobrega, R. (2005). Tratamento e Reuso de Água na Indústria: Aplicações da Microfiltração. *I Workshop Gestão e Reúso de Água na Indústria*, Florianópolis, SC, Brasil.
- 160 Nogueira, J. M. F. (1999). Desreguladores Endócrinos: Efeitos Adversos e Estratégias para Monitorização dos Sistemas Aquáticos. *Projeto PDCTM/P/MAR/15283/1999*. Departamento de Química e Bioquímica e CCMM, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Lisboa, Portugal, 7 p.
- 161 Organización Mundial de la Salud - OMS (2006). *Guías para la Calidad del Agua Potable*. Recomendaciones. Primer apéndice, 3ª ed., Vol. 1, 398 p.
- 162 ORDEN PRE/1954/2004, de 22 de junio. *Modifica el anexo I del Real Decreto 1406/1989, de 10 de noviembre, y se imponen limitaciones a la comercialización y uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos (nonilfenol, etoxilados de nonilfenol y cemento)*. Disposiciones Generales publicado en el BOE núm. 152, el 24/06/2004, p. 22859 – 22860.
- 163 Pasqualetto, A.; Alcântara, C. R.; Ramos, F. P.; Patrício, G. M. R. e Silva, H. M. (2005). Escassez da Água como Limitador do Desenvolvimento da Região Metropolitana de Goiânia. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental da ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10 p.
- 164 Paune, F.; Caixach, J.; Espadaler, I.; OM, J. and Rivera, J. (1998). Assessment on the Removal of Organic Chemicals from Raw and Drinking Water at a Llobregat River Water Works Plant Using GAC. *Water. Research*, Vol. 32, Nº 11, p. 3313 – 3324.
- 165 Petrovic, M.; Sole, M.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2001). Endocrine Disruptors in Sewage Treatment Plants, Receiving River Waters, and Sediments: Integration of Chemical Analysis and Biological Effects on Feral Carp. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, Nº 10, p. 2146 – 2156.
- 166 Petrovic, M.; Eljarrat, E.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2002). Recent advances in the mass spectrometric analysis related to endocrine disrupting compounds in aquatic environmental samples. *Journal of Chromatography A*, Vol.

974, p. 23 – 51.

- 167 Petrovic, M.; Barceló, D.; Diaz, A. and Ventura, F. (2003). Low Nanogram Per Liter Determination of Halogenated Nonylphenols, Nonylphenol Carboxylates, and Their Non-Halogenated Precursors in Water and Sludge by Liquid Chromatography Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Journal American Society for Mass Spectrometry*, N° 14, p. 516 – 527.
- 168 Petrovic, M.; Eljarrat, E.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2004). Endocrine Disrupting Compounds and Other Emerging Contaminants in the Environment: A Survey on New Monitoring Strategies and Occurrence Data. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, N° 378, p. 549 - 562.
- 169 Pojana, G.; Gomiero, A.; Jonkers, N. and Marcomini, A. (2007). Natural and Synthetic Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) in Water, Sediment and Biota of a Coastal Lagoon. *Environmental International*, N° 33, p. 929 – 936.
- 170 Portaria MS nº 518 (2004). *Estabelece os Procedimentos e Responsabilidades Relativos ao Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade, e dá Outras Providências*. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília. Editora do Ministério da Saúde. Publicada no Diário Oficial da União nº 59, de 26 de março de 2004, seção I, p. 266-270.
- 171 Pujol, R. O. y Coda, F. E. (2005). Las Posibilidades de las Membranas. *Ponencia de la Jornada Técnica 59: Tecnología de Membranas, una Herramienta con Futuro*, Salón ECOMED-POLLUTEC.
- 172 Quintana, J. B.; Carpinteiro, J.; Rodríguez, I.; Lorenzo, R. A.; Carro, A. M. and Cela, R. (2004). Determination of Natural and Synthetic Estrogens in Water by Gas Chromatography-MS/MS. *Journal of Chromatography A*, N° 1024, p. 177 – 185.
- 173 Raloff, J. (1998). Why are boys' birth rates falling? Science News Online at URL: www.sciencenews.org (Consultado el octubre de 2004), 3 p.
- 174 Ramalho, R. S. (1996). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, España, 705 p.
- 175 Ramos, A. I. M. C. (2008). Determinação de Estrógenos em Águas de Uma ETAR por GC-MS. *Tese de Mestrado em Química Analítica Ambiental pela Universidade do Porto*, Portugal.
- 176 Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio. *Aprueba el Texto Refundido de la Ley de Aguas*. Boe N° 176, de 24-07-2001, p. 26791 – 26817.
- 177 Real Decreto 140/2003, de 07 de febrero. *Por el que se Establecen los Criterios Sanitarios de la Calidad del Agua de Consumo Humano*. Boe N° 45, de 07-02-2003, p. 7228 – 7245.

- 178 Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. e Melo, L. F. C. (2004). Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Quim. Nova*, Vol. 27, Nº 5, p. 771 – 780.
- 179 Richter, C. A. e Azevedo Netto, J. M. (2003). *Tratamento de Agua – Tecnologia Atualizada*. 5ª reimpressão. Editora Edgard Blücher Ltda, Brasil, 332 p.
- 180 Rodriguez-Mozaz, S.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2004). Picogram per Liter Level Determination of Estrogens in Natural Waters and Waterworks by a Fully Automated On-Line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry Method. *Analytical Chemistry*, Vol. 76, Nº 23, p. 6998 – 7006.
- 181 Rodriguez-Mozaz, S.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2004). Monitoring of Estrogens, Pesticides and Bisphenol A in Natural Waters and Drinking Water Treatment Plants by Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1045, Nº 1-2, p. 85 – 92.
- 182 Rodriguez-Mozaz, S.; López de Alda, M. J. and Barceló, D. (2006). Fast and Simultaneous Monitoring of Organic Pollutants in a Drinking Water Treatment Plant by a Multi-Analyte Biosensor Followed by LC-MS Validation. *Talanta* Nº 69, p. 377 – 384.
- 183 Sadler, M. E.; Staveley, J. P. and Bahe, A. (2003). *Scientific and Regulatory Perspectives on the Emerging Environmental Contaminants Issue*. at URL: www.arcadis-us.com/resources/weftec2003eecpaper.doc (Consultado el 28 de agosto de 2007), 13 p.
- 184 Saneamento de Goiás S/A - SANEAGO (2009). at URL: <http://www.saneago.com.br/novasan/estacoes/joaoleite/index.php> (Consultado el 08/12/2009).
- 185 Sasai, R.; Sugiyama, D.; Takahashi, S.; Tong, Z.; Shichi, T.; Itoh, H. and Takagi, K. (2003). The Removal and Photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Nº 155, p. 223 – 229.
- 186 Schäfer, A. I.; Mastrup, M. and Jensen, R. L. (2002). Particle Interactions and Removal of Trace Contaminants from Water and Wastewaters. *Desalination*, Nº 147, p. 243 – 250.
- 187 Schäfer, A. I. and Waite, T. D. (2002). Removal of Endocrine Disrupters in Advanced Treatment – The Australian Approach. *Gothenburg Symposium*, p. 37 - 48.
- 188 Schäfer, A. I.; Nghiem, L. D. and Waite, T. D. (2003). Removal of the Natural Hormone Estrone from Aqueous Solutions Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, Nº 1, p. 182 – 188.

- 188 Scheerer, J. (2005). Optimización de Depuradoras Biológicas Mediante Membranas. *Ponencia de la Jornada Técnica 59: Tecnología de Membranas, una Herramienta con Futuro*, Salón ECOMED-POLLUTEC.
- 190 Schwaiger, J.; Spieser, O. H.; Bauer, C.; Ferling, H.; Mallow, U.; Kalbfus, W. and Negele, R. D. (2000). Chronic Toxicity of Nonylphenol and Ethinylestradiol: Haematological and Histopathological Effects in Juvenile Common Carp (Cyprinus Carpio). *Aquatic Toxicology*, N° 51, p. 69 – 78.
- 191 Sedlak, D. L.; Gray, J. L. and Pinkston, K. E. (2000). Understanding Microcontaminants in Recycled Water. Copyright © 2000 American Chemical Society. *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, N° 23, p. 508A – 515A.
- 192 Segmuller, B. E.; Armstrong, B. L.; Dunphy, R. and Oyler, A. R. (2000). Identification of Autoxidation and Photodegradation Products of Ethinylestradiol by On-line HPLC-NMR and HPLC-MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, N° 23, p. 927 – 937.
- 193 Sheftel, V. O. (2000). *Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*. Lewis Publishers, Boca Raton, 970 p.
- 194 Skakkebaek, N. E.; Rajpert-De Meyts, R.; Jørgensen, N.; Carlsen, E.; Peterson, P. M.; Giwercman, A.; Andersen, A.-G.; Jensen, T. K.; Andersson, A.-M. and Müller, J. (1998). Germ cell cancer and disorders of spermatogenesis: An environmental connection? *APMIS* 106, p. 3 - 12.
- 195 Smith, E.; Ridgway, I. and Coffey, M. (2001). The Determination of Alkylphenols in Aqueous Samples From the Forth Estuary by SPE-HPLC-Fluorescence. *Journal Environ. Monit.*, N° 3, p. 616 – 620.
- 196 Snyder, S. A.; Keith, T. L.; Verbrugge, D. A.; Snyder, E. M.; Gross, T. S.; Kannan, K. and Giesy, J. P. (1999). Analytical Methods for Detection of Selected Estrogenic Compounds in Aqueous Mixtures. *Environmental Science & Technology*, Vol. 33. N° 16, p. 2814 – 2820.
- 197 Snyder, L. R. and Kirland, J. J. (1979). *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 2ª ed. New York. Ed. John Wiley & Sons, 863 p.
- 198 Snyder, S. A.; Villeneuve, D. L.; Snyder, E. M. and Giesy, J. P. (2001). Identification and Quantification of Estrogen Receptor Agonists in Wastewater Effluents. *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, N° 18, p. 3620 – 3625.
- 199 Soto, A. M.; Justicia, H.; Wray, J. W. and Sonnenschein, C. (1991). p-Nonylphenol, an estrogenic xenobiotic released from 'modified' polystyrene. *Environ. Health Persp.*, N° 92, p. 167 - 173.
- 200 Soto, A. M.; Sonnenschein, C.; Chung, K. L.; Fernandez, M. F.; Olea, N. and Serrano, F. O. (1995). The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: An update on estrogenic environmental pollutants. *Environ. Health Persp.*, N° 103 (Suppl. 7), p. 113 - 122.

- 201 Staples, C.; Mihaich, E.; Carbone, J.; Woodburn, K. and Klecka, G. (2004). A Weight of Evidence Analysis of the Chronic Ecotoxicity of Nonylphenol Ethoxylates, Nonylphenol Ether Carboxylates, and Nonylphenol. *Human and Ecological Risk Assessment*, Vol. 10, Nº 6, p. 999 – 1017.
- 202 STENCO (2002). *Water Treatment*. 3ª ed. Producción: TINGS, 566 p.
- 203 Suchara, E. A. (2007). *Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para Determinação de Fármacos em Fluidos Biológicos e Amostras ambientais por Cromatografia Líquida e Gasosa*. Tese de Doutorado aprovada pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis/SC (Brasil) sob a orientação do Professor Doutor Eduardo Carasek da Rocha, 125 p.
- 204 Summers, R. S.; Haist, B.; Koehler, J.; Ritz, J.; Zimmer, G. and Sontheimer, H. (1989). The Influence of Background Organic Matter on GAC Adsorption. *Journal AWWA - Research & Technology*, May, p. 66 – 73.
- 205 Suzuki, K.; Hirai, H.; Murata, H. and Nishida, T. (2003). Removal of Estrogenic Activities of 17 β -Estradiol and Ethinylestradiol by Ligninolytic Enzymes from White Rot Fungi. *Water Research*, Nº 37, p. 1972 – 1975.
- 206 Swann, S. H.; Elkin, E. P. and Fenster, L. (1997). Have sperm densities declined? A reanalysis of global trend data. *Environ. Health Persp.*, Nº 105, p. 1228 - 1232.
- 207 Tabira, Y.; Nakai, M.; Asai, D.; Yakabe, Y.; Tahara, Y. Shinmoyozu, T.; Noguchi, M.; Takatsuki, M. and Shimohigashi, Y. (1999). Structural Requirements of Para-Alkylphenols to Bind to Estrogen Receptor. *Eur. J. Biochem.*, Nº 262, p. 240 - 245.
- 208 Takasu, T.; Lles, A. and Hasebe, K. (2002). Determination of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography and Solid-Phase Extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 372, p. 554 – 561.
- 209 Tanghe, T. and Verstraete, W. (2001). Adsorption of Nonylphenol Onto Granular Activated Carbon. *Water, Air, and Soil Pollution*, Nº 131, p. 61 – 72.
- 210 Teixeira, K. A. (2009). *Gestão Participativa em Unidades de Conservação: O Conselho Consultivo da APA do João Leite, Goiás*. Dissertação de Máster por la Universidade Federal de Goiás – Instituto de Estudos Sócio-Ambientais, Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geografia, Goiânia, Goiás, 80 p.
- 211 Teixeira, M. R.; Lucas, H. e Rosa, M. J. (2002). Ultrafiltração Directa de Águas Superficiais Turvas na ETA de Alcantarilha. *Actas do 6º Congresso da Água*. APRH, Porto, 2 p.
- 212 Teixeira, M. R.; Lucas, H. e Rosa, M. J. (2001). Viabilidade da Ultrafiltração para Produção de Água para Consumo Humano na ETA de Alcantarilha. *Actas do 5º Congresso da Água*, APRH, Lisboa, 25 a 29 de Setembro, 11 p.

- 213 Ternes, T. A.; Bonerz, M. and Schmidt, T. (2001). Determination of Neutral Pharmaceuticals in Wastewater and Rivers by Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, Vol. 938, p. 175 – 185.
- 214 Ternes, T. A.; Kreckel, P. and Mueller, J. (1999). Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants – II. Aerobic Batch Experiments with Activated Sludge. *The Science of the Total Environment*, Vol. 225, p. 91 – 99.
- 215 Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. –D. and Servos, M. (1999). “Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil”. *The Science of the Total Environment*, Vol. 225, Nº 1- 2, p. 81 – 90.
- 216 The Commission of the European Communities (2002). Commission Decision of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. Notified under document number C(2002) 3044), Text with EEA relevance. (2002/657/EC). *Official Journal of the European Communities*, p. L 221/8 – L 221/36.
- 217 Thoeue, C.; Van Eyck, K.; Bixio, D; Weemaes, M. and Gueldre, G. (2007). *Methods Used for Health Risk Assessment.* at URL: www.who.int/entity/water_sanitation_health/wastewater/wsh0308chap4.pdf (consultado el 29 de agosto de 2007), p. 123 – 152.
- 218 Toppari, J.; Larsen, J. C.; Christiansen, P.; Giwercman, A.; Grandjean, P.; Guillelte, L. J.; Jégou, B.; Jensen, T. K.; Jouannet, P.; Keiding, N.; Leffers, H.; McLachlan, J. A.; Meyer, O.; Müller, J.; Rajpert-De Meyts, E.; Scheike, T.; Sharpe, R.; Sumpter, J. and Skakkebaek, N. E. (1996). Male reproductive health and environmental xenoestrogens”. *Environ. Health Persp.*, Nº 104 Suppl. 4, p. 741 - 803.
- 219 U.S. Environmental Protection Agency - EPA (1996). *Manual – Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. Office of Research and Development; National Risk management Research Laboratory; Center for Environmental Research Information. Cincinnati, Ohio, 299 p.
- 220 U.S. Environmental Protection Agency - EPA (2001). *Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Processes*. Office of Research and Development. Washington, DC 20460. EPA/625/R – 00/015, 20 p.
- 221 U.S. Environmental Protection Agency - EPA (2003). *Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Nonylphenol - Draft*. Office of Water. Office of Science and Technology. Health and Ecological Criteria Division. Washington, DC 4304T. EPA 822-R-03-029, 75 p.
- 222 U.S. Environmental Protection Agency - EPA (2004). *Endocrine Disruptor Screening Program.* at URL: <http://www.epa.gov/scipoly/oscp/edspoverview/whatare.htm> (Consultado el

septiembre/2004).

- 223 U.S. Environmental Protection Agency – EPA (2005). *Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria – Nonylphenol - Final*. Office of Water. Office of Science and Technology, Washington, DC. CAS Registry Number 84852-15-3; CAS Registry Number 25154-52-3, FINAL. EPA-822-R-05-005, 96 p.
- 224 U.S. Environmental Protection Agency - EPA (2010). *Drinking Water Contaminant List and Regulatory Determinations*. at URL: <http://www.epa.gov/OGWDW/ccl/ccl3.html#chemical> (Consultado el 19/02/2010).
- 225 Van den Belt, K.; Berckmans, P.; Vangenechten, C.; Verheyen, R. and Witters, H. (2003). Comparative Study on the in Vitro/in Vivo Estrogenic Potencies of 17 β -Estradiol, Estrone, 17 α -Ethinylestradiol and Nonylphenol. *Aquatic Toxicology*, Vol. 66, Nº 2, p. 183 – 195.
- 226 Visco, G.; Campanella, L. and Nobili, V. (2004). Organic Carbons and TOC in Waters: an Overview of the International Norm for its Measurements. *Microchemical Journal*, Nº 79, p. 185 – 191.
- 227 Vogel, A. I. (1992). *Análise Química Quantitativa*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 713 p.
- 228 Waissmann, W. (2002). Health Surveillance and Endocrine Disruptors. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, Vol. 18, Nº 2, p. 511 – 517.
- 229 Warhurst, A. M. (2004). *The Endocrine System*. at URL: <http://website.lineone.net/~mwarhurst/endocrine.html> (Consultado el octubre de 2004).
- 230 Water Research Comisión of South Africa (1998). *Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana – Principios, Procesos y Aplicaciones*. McGraw-Hill Interamericana de España, S.A.U. 837 p.
- 231 Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Snyder, S. and Wert, E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.*, Nº 39, p. 6649 – 6663.
- 232 White, R.; Jobling, S.; Hoare, S. A.; Sumpter, J. P. and Parker, M. G. (1994). Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrin.*, Nº 135, p. 175 - 182.
- 233 Wiegatz, I.; Kutschera, E.; Lee, J. H.; Moore, C.; Mellinger, U.; Winkler, U. H. and Kuhi, H. (2003). Effect of Four Oral Contraceptives on Thyroid Hormones, Adrenal and Blood Pressure Parameters. *Contraception*, Nº 67, p. 361 – 366.
- 234 Wintgens, T. and Melin, T. (2001). Removing endocrine disrupting compounds from wastewater. *Membrane Technology*, Nº 138, p. 11 - 12.

- 235 Wintgens, T.; Gallenkemper, M. and Melin, T. (2002). Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination*, N° 146, p. 387 - 391.
- 236 Wolff, M. S. and Weston, A. (1997). Breast cancer risk and environmental exposures. *Environmental Health Perspectives*, N° 105, p. 891 - 896.
- 237 Workshop on Endocrine Disruptors (2002). Drinking water and wastewater treatment. *IWA World Water Congress*, Melbourne.
- 238 Ying, G.; Kookana, R. S. and Dillon, P. (2003). Sorption and Degradation of Selected Five Endocrine Disrupting Chemicals in Aquifer Material. *Water Research*, N° 37, p. 3785 – 3791.
- 239 Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Snyder, S. and Esparza, M. (2003). HPLC – fluorescence detection and adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, N° 37, p. 3530 – 3537.
- 240 Xia, K.; Keller, H. L. and Bhandari; Wagner, J. (2004). *Occurrence, Distribution, and Fate of 4-Nonylphenol in Kansas Domestic Wastewater Treatment Plants*. at URL: www.ucowr.siu.edu/updates/pdfn/V120_A5.pdf (Consultado el enero de 2005), p. 41 – 48.
- 241 Zhang, Y. and Zhou, J. L. (2005). Removal of Estrone and 17 β -Estradiol from Water by Adsorption . *Water Research*, N° 39, p. 3991 – 4003.
- 242 Zwiener, C. and Frimmel, F. H. (2003). LC-MS Analysis in the Aquatic Environment and in Water Treatment Technology – A Critical Review. Part II: Applications for Emerging Contaminants and Related Pollutants, Microorganisms and Humic Acids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 10.1007/s00216-003-2412-1, 37 p.
- 243 Zoller, U. (2004). *Handbook of Detergents*. Part B: Environmental Impact. Marcel Dekker. World Wide Web: <http://www.dekker.com>. ISBN: 0-8247-0353-7, 1342 p.

